

09/763294

PCT/JP99/04575

REC'D 18 OCT 1999

25.08.99  
WIPO PCT

4  
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP99/4575

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年 8月26日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第240491号

出願人  
Applicant(s):

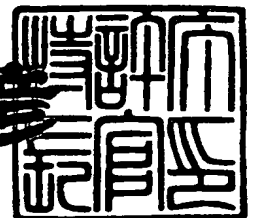
日産化学工業株式会社  
財団法人相模中央化学研究所

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3065803

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 3794000  
 【提出日】 平成10年 8月26日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 G02F 1/1337

【発明の名称】 液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子並びに液晶の配向方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 見山 幸広

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 仁平 貴康

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 遠藤 秀幸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 袋 裕善

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南台1-9-2

【氏名】 長瀬 裕

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市鶴間2786-4-211

【氏名】 秋山 映一  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 東京都町田市高ヶ坂 1801  
 【氏名】 根本 修克  
 【特許出願人】

---

【識別番号】 000003986  
 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社  
 【代表者】 柏木 史朗  
 【電話番号】 0474-65-1120  
 【特許出願人】  
 【識別番号】 000173762  
 【氏名又は名称】 財団法人相模中央化学研究所  
 【代表者】 近藤 聖  
 【電話番号】 0427-42-4791  
 【手数料の表示】  
 【予納台帳番号】 005212  
 【納付金額】 21,000円  
 【提出物件の目録】  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子並びに液晶の配向方法

【特許請求の範囲】

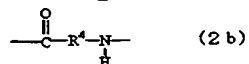
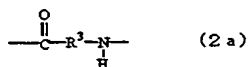
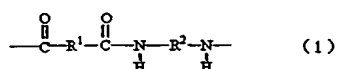
【請求項 1】 基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる方法に用いられる液晶配向処理剤において、液晶配向処理剤が環状構造を両端もしくは片側に有するアミド基を側鎖または主鎖中に含有する還元粘度が 0.05～3.0 dl/g（温度 30℃の N-メチル-2-ピロリドン中、濃度 0.5 g/dl）の高分子化合物を含有することを特徴とする液晶配向処理剤。

【請求項 2】 環状構造が、芳香族環あるいは脂肪族環である請求項 1 記載の液晶配向処理剤。

【請求項 3】 高分子化合物がポリアミドである請求項 1 または 2 記載の液晶配向処理剤。

【請求項 4】 高分子化合物が、一般式（1）または、一般式（2 a）及び（2 b）

【化 1】



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は 2 価の有機基を示し、 $R^1$ と $R^2$ の少なくとも一方または $R^3$ と $R^4$ の少なくとも一方は環状構造を含有する。）

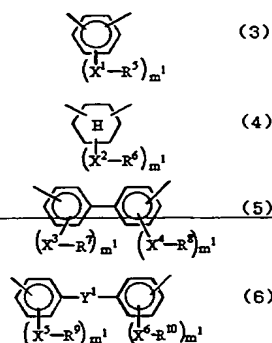
で表される繰り返し単位を含むポリアミドである請求項 3 記載の液晶配向処理剤

。

【請求項 5】 環状構造が、下記一般式（3）～（6）

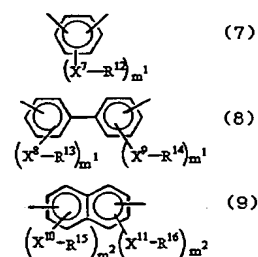
【化 2】

（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ はそれぞれ独立に単結合、O、 $\text{CO}_2$



OCO、CH<sub>2</sub>O、NHCOまたはCONHを表し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>24</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>24</sub>の含フッ素アルキル基、C<sub>2</sub>~C<sub>24</sub>のアルケニル基、C<sub>2</sub>~C<sub>24</sub>のアルキニル基またはフェニル基を表し、Y<sup>1</sup>はO、S、SS、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、NH、NHCO、Y<sup>2</sup>-Ar<sup>1</sup>-Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n<sup>1</sup></sub>-Y<sup>5</sup>またはY<sup>6</sup>-Ar<sup>2</sup>-R<sup>11</sup>-Ar<sup>3</sup>-Y<sup>7</sup>を表し、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>及びY<sup>7</sup>はそれぞれ独立にO、S、SS、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、NHまたはNHCO、n<sup>1</sup>は1~10の整数、R<sup>11</sup>は炭素数1から5の直鎖状あるいは分岐状の低級アルキレン基、フルオロアルキレン基もしくはアルキレンジオキシ基を表し、更に、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>はそれぞれ独立に下記一般式(7)、(8)または(9)

【化3】



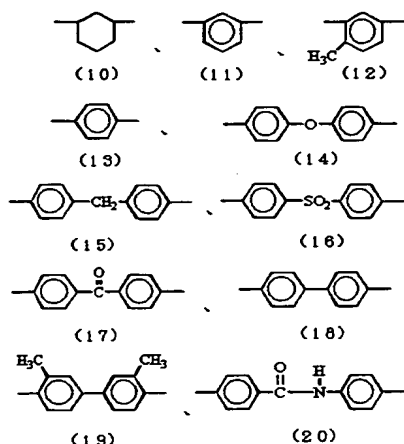
で表される基を示し、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>10</sup>及びX<sup>11</sup>はそれぞれ独立に単結合、O、CO<sub>2</sub>、OCO、CH<sub>2</sub>O、NHCOまたはCONHを表し、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>24</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>24</sub>の含フッ素アルキル基、C<sub>2</sub>~C<sub>24</sub>のアルケニル基、C<sub>2</sub>~C<sub>2</sub>

$_4$ のアルキニル基またはフェニル基、 $m^1$ は1~4の整数、 $m^2$ は1~3の整数を表す。ただし、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が水素原子またはハロゲン原子である場合には、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ は単結合である。）

で表される2価の有機基から選ばれるものである、請求項1から4のいずれかの請求項に記載の液晶配向処理剤。

【請求項6】 上記一般式(1)に於ける $R^1$ 及び $R^2$ または、一般式(2a)及び(2b)に於ける $R^3$ 及び $R^4$ が下記式(10)~(20)

【化4】

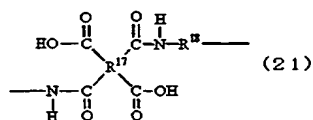


で表される基から選ばれるものである、請求項4または5に記載の液晶配向処理剤。

【請求項7】 高分子化合物が、ポリイミド前駆体またはそのポリイミド前駆体を化学的あるいは熱的にイミド化して得られるポリイミドである請求項1または2に記載の液晶配向処理剤。

【請求項8】 高分子化合物が、下記一般式(21)

【化5】



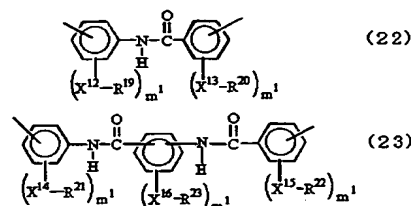
(式中、 $R^{17}$ は4価の有機基を表し、 $R^{18}$ は環状構造を両端もしくは片側に有す

るアミド基を含有する 2 価の有機基を示す。)

で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体またはそのポリイミド前駆体を化学的あるいは熱的にイミド化して得られるポリイミドである請求項 7 記載の液晶配向処理剤。

【請求項 9】 上記一般式 (21) に於いて、 $R^{18}$  が下記一般式 (22) または (23)

【化 6】

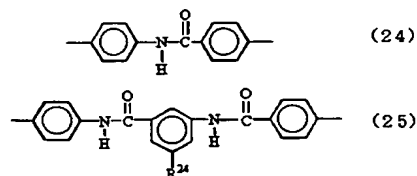


(式中、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$  及び  $X^{16}$  はそれぞれ独立に単結合、O、 $\text{CO}_2$ 、OCO、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{NHCO}$  または  $\text{CONH}$  を表し、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$  のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$  の含フッ素アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$  のアルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$  のアルキニル基またはフェニル基、 $m^1$  は 1 ~ 4 の整数を表す。ただし、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  が水素原子またはハロゲン原子である場合には、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$  及び  $X^{16}$  は単結合である。)

で表される基から選ばれるものである、請求項 8 記載の液晶配向処理剤。

【請求項 10】 上記一般式 (21) に於いて、 $R^{18}$  が下記式 (24) または (25)

【化 7】



(式中、 $R^{24}$  は水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$  のアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$  のアルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$  のアルキニル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$  のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$

$C_4$ のアルコキシカルボニル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニルオキシカルボニル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニルオキシ基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニルオキシカルボニル基を表す。)で表される基から選ばれるものである、請求項9記載の液晶配向処理剤。

【請求項11】 請求項1から10のいずれかの請求項に記載の液晶配向処理剤を用いてなることを特徴とする液晶素子。

【請求項12】 液晶配向処理剤を用いて基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる方法に於いて、請求項1から10のいずれかの請求項に記載の液晶配向処理剤を用いることを特徴とする液晶の配向方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶の配向処理剤及びそれを用いた液晶素子並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法に関するものである。更に詳しくはラビング処理を必要とすることなく、高分子薄膜表面に光を照射することにより液晶分子を配向させる方法に於いて用いられる新規な液晶配向処理剤、液晶素子並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法に関するものであり、特定の単位構造を有する高分子を含有することにより、上記方法の従来技術に対して、高感度化を実現し、且つ液晶配向の高い熱的安定性、高い耐光性を達成することを特徴とする。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。中でも正の誘電率異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、且つ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を張り合わせた、ツイステッドネマティック型(TN型)の電解効果型液晶表示素子はその代表的なものである。



## 【0003】

このようなTN型の液晶表示素子に於いては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一且つ平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角（以下、プレチルト角という）をもって配向させることが重要である。このように液晶分子を配向させる方法としては、従来より2つの方法が知られている。

## 【0004】

第一の方法は、酸化珪素等の無機物を基板に対して斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定のプレチルト角を有する安定した配向は得られるものの工業的に効率的ではない。

## 【0005】

第二の方法は、基板表面に有機被膜を設け、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。有機被膜は、通常、液晶配向処理剤を基板表面に塗布することにより形成される。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機被膜（液晶配向膜あるいは配向膜という。）としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等の高分子化合物からなる膜が挙げられるが、機械的強度、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミド膜が最も一般的に使用されている。このような液晶配向膜に使用されているポリイミドの代表的な例としては、特開昭61-47932号公報に開示されるものがある。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

ポリイミド膜をラビングする液晶配向処理方法は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化への要求は益々高まり、それに対応した新しい表示方式が開発されるに伴って、ラビング法の様々な問題が指摘されるようになった。例えば、TN型液晶表示のツイスト角を高くしたSTN（スーパーツイステッドネマティック）方式、強誘電性液晶、反強誘電性液晶を用いたFLC（フェロエレクトリック）、AFLC（アンチフ

エロエレクトリック)方式、個々の電極にスイッチング素子を形成したAM(アクティブマトリクス)方式などが挙げられる。

【0007】

STN方式ではコントラストが高いためラビングによって生じた配向膜表面の傷が表示欠陥となってしまう、FLC、AFLC方式では単純なラビング処理だけではスメクチック液晶の均一配向と高速応答を両立させることが難しく、AM方式ではラビングによる機械的な力や静電気がスイッチング素子を破壊したり、ラビングによる発塵が表示欠陥を誘発したり、あるいは液晶の汚染を引き起こし表示品位の低下を招くこともあるなど、ラビング法の様々な問題が明らかになってきている。特にAM方式は液晶をTFT(薄膜トランジスタ)等の半導体素子で駆動する方式であり、元来半導体技術という極めてクリーンな技術に於いて、ラビングのようなプロセスは厳密には最適とは言えない。

【0008】

これらの問題を解決する目的で、ラビングなしで液晶を配向させるいわゆる「ラビングレス」配向法が検討され、様々な方法が提案されている。例えば、配向膜表面にフォトクロミック分子を導入し、光によって配向膜表面の分子を配向させる方法(特開平4-2844号公報)、LB膜(ラングミュアブロッジェット膜)を用いて配向膜を構成する分子膜配向させる方法(小林等、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、27巻、475ページ(1988年)(S. Kobayashi et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 27, 475(1988))、あらかじめ配向処理された基板上に配向膜を圧着して配向を移し取る方法(特開平6-43458号公報)などが検討されているが、工業的な生産性を考慮した場合に、ラビング法の代替となりうるものとは言えない。

【0009】

これに対して、配向膜表面の周期的な凹凸を人為的に形成し、この凹凸に沿って液晶分子を配向させる様々な方法も提案されている。その最も単純な方法は、予め周期的な凹凸を有するレプリカを作製し、その上に熱可逆的な膜を加熱圧着し、膜上に凹凸を移し取る方法である(特開平4-172320号公報、特開平

4-296820号公報、特開平4-311926号公報など。)。この方法では確かに表面に周期的な凹凸を有する膜を効率的に作製することは可能であるが、ラビング法で用いられているポリイミド膜ほどの実用上の信頼性を得ることは出来なかった。これに対して、信頼性の高いポリイミド膜に高エネルギーの光、例えば電子線（特開平4-97130号公報）、 $\alpha$ 線（特開平2-19836号公報）、X線（特開平2-2515号公報）、エキシマレーザー（特開平5-53513号公報）などを照射し、膜表面に周期的な凹凸を形成する方法が提案されている。しかし、これらの高エネルギーの光源を用いることは、大型の基板全面に均一に配向処理を連続的に行うという工業的な生産性を考慮した場合、効率的な配向処理方法とは言い難いものであった。

#### 【0010】

一方、信頼性の高いポリイミド膜表面に周期的な凹凸を形成する効率的な方法として、フォトリソグラフィ法がある。即ち、近年開発された光硬化性ポリイミドを用いてフォトリソグラフィ法により周期的な凹凸を形成しようとする試みである。この方法によって、確かにポリイミド膜表面に凹凸を形成することはできるものの、元来光硬化性のポリイミドは絶縁膜として開発されたものであるため、液晶を配向させるための特性は不十分なものとなり、更にバッファ層をコーティングするなどの必要性を生じ（特開平4-245224号公報）、結果的にプロセスが複雑となり、工業的な生産性を考慮するとラビング法の代替となり得るだけの効率的な配向処理方法とはなり得なかった。

#### 【0011】

最近見いだされた新たな配向処理方法として、偏光した紫外線等を高分子膜表面に照射し、ラビング処理することなく液晶分子を配向させる方法が提案されている。その例として以下の報告がある。

#### 【0012】

ギボンズ等、ネーチャー、351巻、49ページ（1991年）（W. M. Gibbons et. al., Nature, 351, 49 (1991)）、川西等、モレキュラー クリスタル アンド リキッド クリスタル、218巻、153ページ（1992年）（Y. Kawanishi et. al., Mol

. Cryst. Liq. Cryst., 218, 153 (1992))、シャト等、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、31巻、2155ページ(1992年)(M. Shadt et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992))、飯村等、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、32巻、L93ページ(1993年)(Y. Iimura et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 32, L93 (1993))。

## 【0013】

これらの方法は、従来のラビング処理を必要とせず、偏光した光照射により一定方向に液晶を配向させることが特徴である。この方法によれば、ラビング法による膜表面の傷や静電気等の問題がなく、また工業的な生産性を考慮した際の製造プロセスとしてより簡便であることが利点である。即ち、ここに提案されている偏光した光照射を利用する液晶配向処理方法は、未だ基礎的な研究段階ではあるが、今後ラビング処理を用いない新たな液晶配向処理方法として注目される方法と目される。

## 【0014】

これまでの報告で使用されている液晶配向膜材料として、偏光した光に対する光化学的感度を得る必要性から、高分子の側鎖に光反応性を導入した高分子化合物を用いることが提案されている。その代表的な例としてポリビニルシンナメートが挙げられており、この場合光照射による側鎖部分での二量化により高分子膜中に異方性を発現し液晶を配向させるものと考えられている。また、その他として高分子材料中に低分子の二色性アゾ系色素を分散し、この膜表面に対して偏光した光を照射することで一定の方向に液晶分子を配向させうることが述べられている。また更には、特定のポリイミド膜に偏光した紫外線等を照射することによって液晶分子が配向することが報告されている。この場合光照射により、一定方向のポリイミド主鎖が分解することにより液晶の配向を発現しているものと考えられる。

## 【0015】

ポリビニルシンナメート等に代表される高分子側鎖に光反応性基を導入した高

分子材料系では、配向の熱的安定性が十分ではなく実用の面では未だ十分な信頼性が得られていない。またこの場合、液晶の配向を発現させる構造部位が高分子の側鎖部分であると考えられることから、液晶分子をより均一に配向させ、且つより強い配向を得る上では必ずしも好ましいとは言い難い。また低分子の二色性色素を高分子中に分散した場合には、液晶を配向させる色素自体が低分子であり、実用的な観点から考えて、熱的または光に対する安定性の面に課題が残されている。更に、特定のポリイミドに偏光した紫外線を照射する方法に於いては、ポリイミド自体としては耐熱性等の信頼性は高いものの、その配向機構が光による分解に起因していると考えられることから、今後実用面に於いて必ずしも十分な信頼性が得られない可能性がある。更に、十分な液晶配向を得るための光照射エネルギーが高くなってしまい、生産性が低下するといった問題を有している。

## 【0016】

即ち、今後この偏光照射を用いた液晶配向を実際に応用する場合には、液晶を単に初期的配向させるだけでなく、信頼性且つ生産性の観点から、より効率的に且つ安定な配向を発現させることが必要とされる。また、実際の工業的な応用を考えた場合、熱的あるいは光にも高い信頼性をもった高分子構造を選択することが望まれており、且つより幅広い構造選択幅をもつ高分子材料系を使用した液晶処理剤を見いだすことが望まれている。これらの点で、従来の光照射による液晶配向に対して提案されている高分子材料は配向力及びその安定性、更に感度という面で必ずしも十分ではなく、光照射によるラビングレス配向を実用化する上で大きな課題となっているのが実状である。

## 【0017】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、液晶配向膜への光または電子線照射により液晶配向膜のラビングを必要とせずに液晶を配向させる液晶配向処理剤に於いて、特定の単位構造を有する高分子材料系で、均一且つ安定な液晶配向を効率的に発現し、更に発現した配向が高い熱的安定性及び耐光性を有するものである液晶配向処理剤を提供することにある。

## 【0018】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意努力検討した結果本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる方法に用いられる液晶配向処理剤であって、環状構造を両端もしくは片側に有するアミド基を側鎖または主鎖中に含有する還元粘度が $0.05 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ （温度 $30^\circ\text{C}$ のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度 $0.5 \text{ g/dl}$ ）の高分子化合物を含有することを特徴する液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子、並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法に関する。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

本発明に於ける液晶配向処理剤とは、液晶の配向、プレチルト角などの制御を行うために、ガラスあるいはプラスチック等の電極基板に塗布して該基板上に形成された高分子薄膜を形成するものを意味する。即ち、本発明の液晶配向処理剤は、透明電極のついたガラスあるいはプラスチックフィルム等の電極基板上に、本発明の液晶配向処理剤を塗布、焼成することにより高分子薄膜を形成し、次いで膜面に光または電子線を照射することによりラビング処理を必要としない液晶配向膜を作製するために使用するものである。本発明の液晶配向処理剤は、通常、溶液の形で使用される。

## 【0020】

本発明の液晶配向処理剤で形成される高分子薄膜としては、該高分子膜を形成する高分子化合物がアミド基を有し、且つ該アミド基の両端もしくは片側に環状構造を含有することが必須である。即ち本発明においては、該アミド基の両端が直鎖状あるいは分岐状構造でなく、少なくとも片側に環状構造が導入されていることが、光または電子線照射時の効率的且つ均一安定な液晶配向の発現等、本発明の効果をj得る上で必須である。

## 【0021】

この構造は高分子の側鎖に含有しても主鎖中に含有していてもよいが、より安定な液晶配向をj得る上では主鎖中に含有することが好ましい。また、この構造を

含有する高分子の単位構造が20から100モル%含まれることが、効率的に液晶を配向させる観点から好ましい。

## 【0022】

環状構造としては、液晶の均一配向性の点で芳香族環あるいは脂肪族環が好ましく、またそれらの芳香族環、脂肪族環は置換基を有していてもよい。更に、高分子の持つガラス転移点が200℃以上であることが配向の熱的安定性を得る上で好ましい。基板上に形成された高分子薄膜が光または電子線照射によって化学的に変化し、その反応生成物が200℃以上のガラス転移点を有するものであってもよい。

## 【0023】

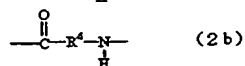
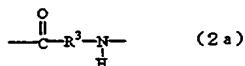
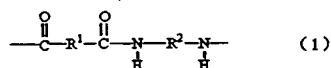
本発明に於ける高分子化合物としては、アミド基を有し、その両端もしくは片側に環状構造を含有していれば特に限定されないが、上記の観点から、ポリアミド、環状構造を両端もしくは片側に有するアミド基を含有するポリイミド前駆体またはそのポリイミド前駆体を化学的あるいは熱的にイミド化して得られるポリイミド等が好ましい。

## 【0024】

例えば、下記一般式(1)または、一般式(2a)および(2b)

## 【0025】

## 【化8】

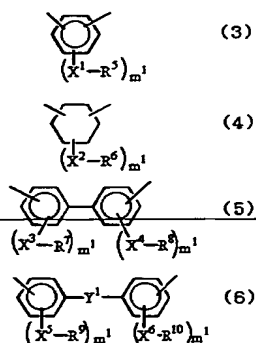


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は2価の有機基を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ の少なくとも一方または $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ の少なくとも一方は環状構造を含有する。)

で表される繰り返し単位よりなるポリアミドを挙げることができ、更に実用性及び汎用性を考慮すれば、環状構造が下記式(3)～(6)

## 【0026】

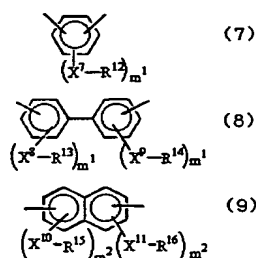
## 【化 9】



(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ 、 $\text{X}^5$ 及び $\text{X}^6$ はそれぞれ独立に単結合、O、 $\text{CO}_2$ 、OCO、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、NHCOまたはCONHを表し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{24}$ のアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{24}$ の含フッ素アルキル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{24}$ のアルケニル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{24}$ のアルキニル基またはフェニル基を表し、 $\text{Y}^1$ はO、S、SS、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_2$ 、NH、NHCO、 $\text{Y}^2-\text{Ar}^1-\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}^5$ または $\text{Y}^6-\text{Ar}^2-\text{R}^{11}-\text{Ar}^3-\text{Y}^7$ を表し、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 及び $\text{Y}^7$ はそれぞれ独立にO、S、SS、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_2$ 、NHまたはNHCO、 $n$ は1～10の整数、 $\text{R}^{11}$ は炭素数1から5の直鎖状あるいは分岐状の低級アルキレン基、フルオロアルキレン基もしくはアルキレンジオキシ基を表し、更に、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 及び $\text{Ar}^3$ はそれぞれ独立に下記一般式(7)、(8)または(9)

## 【0027】

## 【化 10】



で表される基を示し、 $\text{X}^7$ 、 $\text{X}^8$ 、 $\text{X}^9$ 、 $\text{X}^{10}$ 及び $\text{X}^{11}$ はそれぞれ独立に単結合、O、 $\text{CO}_2$ 、OCO、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、NHCOまたはCONHを表し、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 及び $\text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{24}$ のアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{24}$ の含フッ素アルキル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{24}$ のアルケニル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{24}$ のアルキニル基またはフェニル基を表し、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 及び $\text{Y}^7$ はそれぞれ独立にO、S、SS、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_2$ 、NHまたはNHCO、 $n$ は1～10の整数、 $\text{R}^{11}$ は炭素数1から5の直鎖状あるいは分岐状の低級アルキレン基、フルオロアルキレン基もしくはアルキレンジオキシ基を表し、更に、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 及び $\text{Ar}^3$ はそれぞれ独立に下記一般式(7)、(8)または(9)



14、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニル基またはフェニル基、 $m^1$ は1～4の整数、 $m^2$ は1～3の整数を表す。ただし、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が水素原子またはハロゲン原子である場合には、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ は単結合である。)

で表される2価の有機基から選ばれるものであることが好ましい。

#### 【0028】

上記一般式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ で表される $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル及び*t*-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる長鎖アルキル基が挙げられる。 $C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ペルフルオロプロピル、ヘキサフルオロ-*i*-プロピル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル及びペルフルオロブチル等の低級含フッ素アルキル基に加え、通常用いられる長鎖含フッ素アルキル基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニル基としては、エテニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル及び3-ブテニル等の低級アルケニル基に加え、通常用いられる長鎖アルケニル基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニル基としては、エチニル、プロパギル、1-ブチニル、2-ブチニル及び3-ブチニル等の低級アルキニル基に加え、通常用いられる長鎖アルキニル基が挙げられる。

#### 【0029】

上記一般式(1)中の $R^1$ に対応するジカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2-メチル-イソフタル酸、4-メチル-イソフタル酸、5-メチル-イソフタル酸、5-アリルオキシイソフタル酸、5-アリルオキシカルボニルイソフタル酸、5-プロパギルオキシイソフタル酸、5-アセチルオキシイソフタル酸、5-ベンゾイルアミドイソフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、メチルテレフタル酸、テトラフ

ルオロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-アントラセンジカルボン酸、1, 6-アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、3, 4'-ジカルボキシビフェニル、2, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、2, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、2, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、3, 3'-ジメトシキ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジメトシキ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 2'-ジメトシキ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3, 3'-ジカルボキシベンゾフェノン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルアミド、3, 4'-ジカルボキシジフェニルアミド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジカルボキシジフェニルプロパン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、N-[3{(4-カルボキシフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-カルボキシフェニル)ホルムアミド、N-[4{(4-カルボキシフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-カルボキシフェニル)ホルムアミド、4, 4'-(4-カルボキシフェノキシフェニル)メタン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ビス(4-カルボキシフェニル)ペンタン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェニル)ブタン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、4

、4'-ジ(カルボキシフェニル)ペンタン-1,5-ジオエート、4,4'-ジ(カルボキシフェニル)ヘキサン-1,6-ジオエート、4,4'-ジ(カルボキシフェニル)ヘプタン-1,7-ジオエート等の芳香族あるいは芳香族含有ジカルボン酸及びこれらの酸ハロゲン化物並びにアルキルエステル化物が挙げられる。

## 【0030】

更には1,3-ジカルボキシシクロヘキサン、1,4-ジカルボキシシクロヘキサン、1,2-ジカルボキシシクロブタン、1,3-ジカルボキシシクロブタン、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)メタン、ビス(4-カルボキシ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)エーテル、ビス(4-カルボキシ-3-メチルシクロヘキシル)エーテル等の脂環式ジカルボン酸及びこれらの酸ハロゲン化物並びにアルキルエステル化物が挙げられ、またこれらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

## 【0031】

さらに、光反応の感度の観点および原料の入手し易さ等から、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルテレフタル酸、4-メチルイソフタル酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジカルボキシジフェニルアミド、N-[3{(4-カルボキシフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-カルボキシフェニル)ホルムアミドおよび1,3-ジカルボキシシクロヘキサン等のジカルボン酸並びにその誘導体を使用することが好ましく、更に好ましくは4-メチルイソフタル酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルおよび3,3'-ジメチル-4,4'-ジカルボキシビフェニルが挙げられる。

## 【0032】

上記一般式(1)中の $R^2$ に対応するジアミン成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2-メチル-m-フェニレンジアミン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、5-メチル-m-フェニレンジアミン、2,4,6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、5-アリルオキシ-m-フェニレンジアミン、5-アリルオキシメ

チル-m-フェニレンジアミン、メチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジ  
 メチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、1, 6-ナフ  
 タレンジアミン、2, 6-アントラセンジアミン、1, 6-アントラセンジアミ  
 ン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-  
 ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4'-ジアミノビフ  
 ェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニ  
 ルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフ  
 ェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ  
 ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、4, 4'-  
 -ジアミノジフェニルジスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ  
 ビフェニル、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-  
 ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトシキ-4, 4'-  
 ジアミノビフェニル、4, 4'-ジメトシキ-3, 3'-ジアミノビフェニル、  
 2, 2'-ジメトシキ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベン  
 ゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾ  
 フェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニ  
 ルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニ  
 ルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、3, 4'-ジアミノジフェニ  
 ルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、3, 4'-ジアミノジフェニ  
 ルアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェ  
 ニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノジ  
 フェニルプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-  
 ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、N-[3{(4-アミノフェニル)カル  
 ボニルアミノ}フェニル](4-アミノフェニル)ホルムアミド、N-[4{(4-  
 アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-アミノフェニル)  
 ホルムアミド、4, 4'-(4-アミノフェノキシフェニル)メタン、4, 4'-  
 -ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-  
 アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニ  
 ル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)

フェニル] ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ビス (4-アミノフェニル) ペンタン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ブタン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、4, 4'-ジ (アミノフェニル) ペンタン-1, 5-ジオエート、4, 4'-ジ (アミノフェニル) ヘキサン-1, 6-ジオエート、4, 4'-ジ (アミノフェニル) ヘプタン-1, 7-ジオエート等の芳香族あるいは芳香族含有ジアミンが挙げられる。

## 【0033】

更には1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロブタン、1, 3-ジアミノシクロブタン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) エーテル、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) エーテル等の脂環式ジアミン化合物が挙げらる。

## 【0034】

また、プレチルト角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルフェニルエーテル、1-ドデカノシキ-2, 4'-ジアミノベンゼン等に代表される炭素数6~20の長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することもできる。これらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

## 【0035】

さらに、光反応の感度の観点および原料の入手し易さ等から、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、メチル-p-フェニレンジアミン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、N-[3{(4-アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル] (4-アミノフェニル) ホルムアミドおよび1, 3-ジアミノシクロヘキサン等のジアミン化合物を使用することが好ましく、より好ましくは、4-メチル-m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルが挙げられる。

## 【0036】

上記一般式 (2 a) および (2 b) 中の  $R^3$  及び  $R^4$  に対応するアミノカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、4-メチル-m-アミノ安息香酸、メチル-p-アミノ安息香酸、2-アミノ-6-カルボキシナフタレン、1-アミノ-5-カルボキシナフタレン、1-アミノ-6-カルボキシアントラセン、2-アミノ-7-カルボキシアントラセン、4-(4'-アミノフェニル)安息香酸、3-(4'-アミノフェニル)安息香酸、4-(3'-アミノフェニル)安息香酸、4-(4'-アミノフェノキシ)安息香酸、3-(4'-アミノフェノキシ)安息香酸、4-(3'-アミノフェノキシ)安息香酸、4-アミノ-4'-カルボキシベンゾフェノン、3-アミノ-4'-カルボキシベンゾフェノン、4-アミノ-3'-カルボキシベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-(4'アミノフェニル)安息香酸、2, 2'-ジメチル-4-(4'アミノフェニル)安息香酸、2, 2'-(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)メタン、2, 2'-(3-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)メタン、2, 2'-(4-アミノフェニル-3'-カルボキシフェニル)メタン、2, 2'-(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2'-(3-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2'-(4-アミノフェニル-3'-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2'-(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2'-(3-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2'-(4-アミノフェニル-3'-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2'-(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)アミド、2, 2'-(3-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)アミド、2, 2'-(4-アミノフェニル-3'-カルボキシフェニル)アミド、1, 3-(4-アミノフェノキシ-4'-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-(4-アミノフェノキシ-4'-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、N-[3{(4-アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-カルボキシフェニル)ホルムアミド、N-[4{(4-アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-カルボキシフェニル)ホルムアミド、4-(4-アミノフェノキシフェニル)安息香酸、4-(4-(4-アミノフェノキシ

) フェニル) フェノキシ) 安息香酸、4-(4-(1-(4-(4-アミノフェ  
 ノキシ) フェニル) -イソプロピル) フェノキシ) 安息香酸、4-(4-(1-  
 (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) -ヘキサフルオロイソプロピル) フ  
 エノキシ) 安息香酸、1, 4-(4-アミノフェノキシ-4-カルボキシフェノ  
 キシ) ブタン、1, 5-(4-アミノフェノキシ-4-カルボキシフェノキシ)  
 ペンタン、1, 6-(4-アミノフェノキシ-4-カルボキシフェノキシ) ヘキ  
 サン、(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル) ペンタン-1, 5-  
 ジオエート、(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル) ヘキサン-1  
 , 6-ジオエート、(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル) ヘプタ  
 ン-1, 7-ジオエート等の芳香族あるいは芳香族含有アミノカルボン酸が挙げ  
 られる。

## 【0037】

更には1-アミノ-3-カルボキシシクロヘキサン、1-アミノ-4-カルボ  
 キシシクロヘキサン、1-アミノ-2-カルボキシシクロブタン、1-アミノ-  
 3-カルボキシシクロブタン、(4-アミノシクロヘキシル-4'-カルボキシ  
 シクロヘキサン) メタン、(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル-3'-メ  
 チル-4'-カルボキシシクロヘキシル) メタン、(4-アミノシクロヘキシル  
 -4'-カルボキシシクロヘキシル) エーテル、(3-メチル-4-アミノシク  
 ロヘキシル-3'-メチル-4'-カルボキシシクロヘキシル) エーテル等の脂  
 環式アミノカルボン酸が挙げらる。また、これらの2種類以上の混合物を使用す  
 ることもできる。

## 【0038】

更に、光反応の感度の観点および原料の入手し易さ等から、p-アミノ安息香  
 酸、m-アミノ安息香酸、メチル-p-アミノ安息香酸、4-メチル-m-アミ  
 ノ安息香酸、4-(4'-アミノフェノキシ) 安息香酸、2, 3'-ジメチル-  
 4-(4'-アミノフェニル) 安息香酸、4-(4'-アミノフェニル) 安息香  
 酸、2, 2'-(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル) アミド、N  
 -[3{(4-アミノフェニル) カルボニルアミノ} フェニル] (4-カルボキ  
 シフェニル) ホルムアミドおよび1-アミノ-3-カルボキシシクロヘキサン等

のアミノカルボン酸化合物を使用することが好ましく、より好ましくは4-メチル-m-アミノ安息香酸、4-(4'-アミノフェノキシ)安息香酸および2,3'-ジメチル-4-(4'-アミノフェニル)安息香酸が挙げられる。

【0039】

アミド基の両端の少なくとも一方に環状構造を含有する繰り返し単位は液晶の配向安定性の観点から全ポリマー成分の20~100モル%含むことが好ましく、50~100モル%が更に好適である。

【0040】

さらに、一般式(1)、(2a)および(2b)において、アミド基の少なくとも片側に環状構造を有していればよいが、両端に環状構造を持つことが光に対する感度、配向の安定性の観点からより好ましい。

【0041】

また、アミド基の一方が環状構造を有していればよく、環状構造を有しないジカルボン酸、ジアミン、アミノカルボン酸でも上記の成分と組み合わせることにより併用することもできる。敢えてその具体例をあげるならば、ジカルボン酸成分として、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、マゼライン酸、セバチン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、ムコン酸等のジカルボン酸及びこれらの酸ハロゲン化物、酸無水物並びにアルキルエステル化物等が挙げられ、またこれらの2種以上の混合物を使用することもできる。

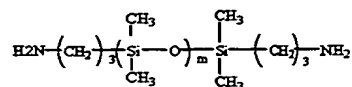
【0042】

更に、ジアミン成分としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンまたは、下記一般式

【0043】



## 【化 11】



(式中、 $m$ は1～10の整数を表す。)

で表されるジアミノシロキサン等が挙げられる。

## 【0044】

これらのジアミン成分の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。また、アミノカルボン酸成分としては、1-アミノ-2-カルボキシエタン、1-アミノ-3-カルボキシプロパン、1-アミノ-4-カルボキシブタン、1-アミノ-5-カルボキシペンタン、1-アミノ-6-カルボキシヘキサン、1-アミノ-7-カルボキシヘプタン、1-アミノ-8-カルボキシオクタン、1-アミノ-9-カルボキシノナン、1-アミノ-10-カルボキシデカン等の脂肪族アミノカルボン酸成分が挙げられ、これらのアミノカルボン酸成分の2種類以上を混合して使用することもできる。

## 【0045】

このようなポリアミドの合成法は特に限定されるものではない。一般にはジカルボン酸またはその誘導体とジアミンを等モル量仕込み、有機溶剤中で重縮合反応を行うか、あるいは1種類のアミノカルボン酸の重縮合反応または2種類以上のアミノカルボン酸の共重合反応を行うことによって得ることができる。

## 【0046】

これらの重縮合反応は縮合剤の存在下好適に進行するが、ここで用いられる縮合剤としては、モノマーとしてジカルボン酸あるいはアミノカルボン酸を用いる場合には、亜リン酸トリフェニル、テトラクロロシラン、ジメチルクロロシラン等を、モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いる場合には、トリメチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン等を例示することができる。

## 【0047】

また、この反応は有機溶媒中で行うことが好ましく、使用される溶媒の具体例としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N

ーメチルー 2-ピロリドン、N-メチルカプラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジメチルスルホキサイド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチルラクトン、クレゾール等を挙げることができる。

【0048】

この縮合反応に於ける反応温度は、通常-100℃から200℃程度の温度範囲が好ましい。

【0049】

一方、モノマーとして上記のジカルボン酸無水物またはアルキルエステル化合物を用いる場合には、一般に上記の縮合剤及び溶媒を用いずに、ジアミン化合物を混合し、真空中、加熱溶解することにより好適に重縮合反応が進行する。

【0050】

以上述べたような製造方法により得られる該樹脂の還元粘度は0.05~3.0dl/g（温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl）であることが重要であり、特に0.2~3.0dl/gであることが好ましい。更に、数平均分子量で1000以上、より好ましくは3000以上であることがポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光分散法、粘度法等の公知の方法により測定される。

【0051】

また、ポリアミド塗膜を形成する際には通常は上記重合溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱してポリアミド塗膜を形成することができる。また、生成したポリアミド溶液を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後に溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリアミド溶液の希釈溶液及び/または沈殿回収したポリアミドの再溶解溶媒は、ポリアミドを溶解するものであれば特に限定されない。

【0052】

それらの溶媒の具体例としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチルラクトン等を挙げることができる。

これらは単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

#### 【0053】

この溶液を基板上で塗布、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリアミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば十分であり、通常は80～200℃が好ましい。

#### 【0054】

上記のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤溶液を、スピコート、転写印刷法などの方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成して高分子膜を形成する。この際の高分子膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で10～3000nmが適当である。

#### 【0055】

次いで、該高分子膜表面に光または電子線が照射される。使用する光の波長としては特に限定されないが、一般には100nm～400nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは使用する高分子の種類によってフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。また、光の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用する高分子により適宜選択することが可能である。

#### 【0056】

更に光を照射する方法は特に限定されないが、偏光を用いることが均一な液晶配向を得る上で好ましい。この場合、偏光した紫外線を照射する方法は特に限定されない。偏光面を回転させて照射してもよく、また偏光紫外線の入射角を変えて2回以上照射してもよい。また、実質的に偏光が得られればよく、無偏光の紫外線を基板の法線から一定角度傾けて照射してもよい。

#### 【0057】

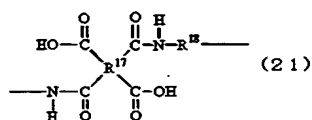
このようにして偏光した紫外線を照射した2枚の基板を作成した後、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができ、且つその配向は熱的にも安定である。

【0058】

本発明に係る高分子化合物として、更に下記一般式(21)

【0059】

【化12】

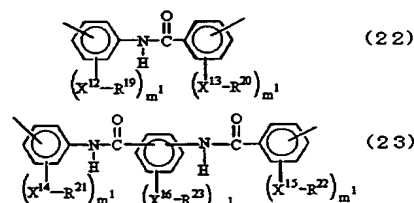


(式中、 $R^{17}$ は4価の有機基を表し、 $R^{18}$ は環状構造を両端もしくは片側に有するアミド基を含有する2価の有機基を示す。)

で示されるポリイミド前駆体及びそれを化学的あるいは熱的にイミド化して得られるポリイミドを他の好適な例として挙げることができる。また、上記一般式(21)中の $R^{18}$ が下記一般式(22)または(23)

【0060】

【化13】



(式中、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 及び $X^{16}$ はそれぞれ独立に単結合、 $O$ 、 $CO_2$ 、 $OCO$ 、 $CH_2O$ 、 $NHCO$ または $CONH$ を表し、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニル基またはフェニル基、 $m^1$ は1～4の整数を表す。ただし、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ が水素原子またはハロゲン原子である場合には、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 及び $X^{16}$ は単結合である。)で表される基から選ばれるものである

ことがより好ましい。

【0061】

上記一般式中の  $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  の  $C_1 \sim C_{24}$  のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル及び *t*-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる長鎖アルキル基が挙げられる。

【0062】

$C_1 \sim C_{24}$  の含フッ素アルキル基としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ペルフルオロプロピル、ヘキサフルオロ-*i*-プロピル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル及びペルフルオロブチル等の低級含フッ素アルキル基に加え、通常用いられる長鎖含フッ素アルキル基が挙げられる。

【0063】

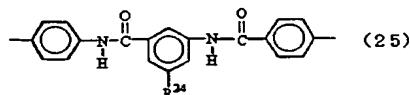
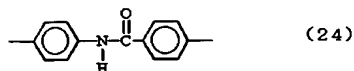
$C_2 \sim C_{24}$  のアルケニル基としては、エテニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル及び3-ブテニル等の低級アルケニル基に加え、通常用いられる長鎖アルケニル基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$  のアルキニル基としては、エチニル、プロパギル、1-ブチニル、2-ブチニル及び3-ブチニル等の低級アルキニル基に加え、通常用いられる長鎖アルキニル基が挙げられる。

【0064】

また、 $R^{18}$  の更に好ましい例として、下記式 (24) または (25)

【0065】

【化14】



(式中、 $R^{24}$  は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$  のアルキル基、 $C_2 \sim C_{24}$  のアルケニル基、 $C_2 \sim C_{24}$  のアルキニル基、 $C_1 \sim C_{24}$  のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_{24}$  のアルコシカルボニル基、 $C_2 \sim C_{24}$  のアルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C_{24}$  のア

ルケニルオキシカルボニル基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニルオキシ基、 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニルオキシカルボニル基を表す。)

で表される基を挙げられる。

【0066】

上記式(25)中の $R^{24}$ の $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、s-ブチル及びt-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる長鎖アルキル基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニル基としては、エテニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル及び3-ブテニル等に加え、不飽和結合を有する長鎖アルケニル基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニル基としては、エチニル、プロパギル、1-ブチニル、2-ブチニル及び3-ブチニル等に加え、不飽和結合を有する長鎖アルキニル基が挙げられる。

【0067】

$C_1 \sim C_{24}$ のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、i-プロポキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ及びt-ブトキシ等に加え、長鎖アルコキシ基が挙げられる。 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、i-プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、i-ブトキシカルボニル、s-ブトキシカルボニル及びt-ブトキシカルボニルに加え、長鎖アルキコキシカルボニル基があげられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルケニルオキシ基としては、エテニルオキシ、アリルオキシ、1-ブテニルオキシ、2-ブテニルオキシ及び3-ブテニルオキシ等に加え、不飽和結合を有する長鎖アルケニルオキシ基が挙げられる。

【0068】

$C_2 \sim C_{24}$ のアルケニルオキシカルボニル基としては、エテニルオキシカルボニル、アリルオキシカルボニル、1-ブテニルオキシカルボニル、2-ブテニルオキシカルボニル及び3-ブテニルオキシカルボニル等に加え、不飽和結合を有する長鎖アルケニルオキシカルボニル基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニルオキシ基としては、エチニルオキシ、プロパギルオキシ、1-ブチニルオキシ、2-ブチニルオキシ及び3-ブチニルオキシ等に加え、不飽和結合を有する長鎖

アルキニルオキシ基が挙げられる。 $C_2 \sim C_{24}$ のアルキニルオキシカルボニル基としては、エチニルオキシカルボニル、プロパギルオキシカルボニル、1-ブチニルオキシカルボニル、2-ブチニルオキシカルボニル及び3-ブチニルオキシカルボニル等に加え、不飽和結合を有する長鎖アルキニルカルボニル基が挙げられる。

## 【0069】

上記一般式 (XIII) 中の  $R^{17}$  に対応するテトラカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1', 1, 3, 3, 3'-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの2酸無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の1種または2種以上を混合して使用することもできる。

## 【0070】

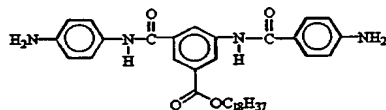
前記一般式(21)中の $R^{18}$ のジアミン成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルアミド、N-[3{(4-アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-アミノフェニル)ホルムアミド、N-[4{(4-アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-アミノフェニル)ホルムアミド等が挙げられる。また、これらのジアミン成分の2種類以上を混合して使用することもできる。

## 【0071】

さらに液晶配向の安定性の観点から、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、N-[3{(4-アミノフェニル)カルボニルアミノ}フェニル](4-アミノフェニル)ホルムアミド、及び下記式で示されるジアミン成分を含有することが好ましい。

## 【0072】

## 【化15】



以上のアミド基の少なくとも片側に環状構造を含有する繰り返し単位は、液晶の配向安定性の観点から全ポリマー成分の20~100モル%含むことが好ましく、50~100モル%が更に好適である。

## 【0073】

更に、本発明の効果を発現しうる範囲であれば、一般的にポリアミド合成に使用されるジアミン成分を使用することもできる。敢えてその具体例を挙げるならば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、

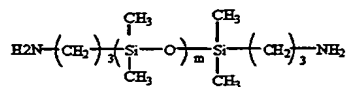


ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)

ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン及びビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンまたは、下記の一般式

【0074】

【化16】



(式中、mは1～10の整数を表す。)

で表されるジアミノシロキサン等が挙げられる。

【0075】

また、プレチルト角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン等に代表される炭素数6～20の長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することができる。これらのジアミン成分の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

【0076】

このようなポリイミドの製造方法は特に限定されるものではない。一般にはテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンを反応、重合させポリイミド前駆

体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物のモル数とジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

## 【0077】

重合度が小さすぎると配向膜として使用する際にポリイミド膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定になる。また、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応に於ける生成物の重合度は、ポリイミド前駆体の還元粘度は0.05～3.0 dl/g（温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl）、より好ましくは0.2～3.0 dl/gとするのが好ましい。

## 【0078】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般的にはN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中で1級ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させてポリイミド前駆体を合成した後、脱水閉環イミド化する方法がとられる。

## 【0079】

テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンの反応重合温度は-20～150℃の任意の温度を採用することができるが、特に-5～100℃の範囲が好ましい。更に、このポリイミド前駆体を100～400℃で加熱脱水するか、または通常用いられているトリエチルアミン/無水酢酸等のイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行うことにより、イミド化することができる。

## 【0080】

また、ポリイミド塗膜を形成する際には通常はポリイミド前駆体溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際に用いられるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、また、生成したポリイミド前駆体溶液を大過剰の水、メタノールの

ごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後に溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリイミド前駆体溶液の希釈溶液及び／または沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

【0081】

それらの溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0082】

また、基板上で加熱イミド化させる温度は100～400℃の任意の温度を採用することができるが、特に150～350℃の範囲が好ましい。

【0083】

一方、ポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応して得られたポリイミド前駆体溶液を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とすることができる。

【0084】

このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、また、メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ、単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。

【0085】

再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解するものであれば特に限定されないが、その例としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチラクトン等を挙げることができる。

【0086】

その他、単独ではポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわな

い範囲であれば上記溶媒に加えてもかまわない。均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

## 【0087】

この溶液を基板上で塗布、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリイミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば十分であり、通常は80～200℃が好ましい。

## 【0088】

上記のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤溶液を、スピンコート、転写印刷法などの方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成して高分子膜を形成する。この際の高分子膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で10～3000nmが適当である。

## 【0089】

次いで、該高分子膜表面に、光または電子線が照射される。使用する光の波長としては特に限定されないが、一般には100nm～400nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは使用する高分子の種類によってフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。また、光の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用する高分子により適宜選択することが可能である。

## 【0090】

更に光を照射する方法は特に限定されないが、偏光を用いることが均一な液晶配向を得る上で好ましい。更に、偏光した紫外線を照射する方法は特に限定されない。偏光面を回転させて照射してもよく、また偏光紫外線の入射角を変えて2回以上照射してもよい。また、実質的に偏光が得られればよく、無偏光の紫外線を基板の法線から一定角度傾けて照射してもよい。

## 【0091】

このようにして偏光した紫外線を照射した2枚の基板を作成した後、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができ、且つその配向は熱的にも安定である。

【0092】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本説明はこれらに限定されるものではない。

##### 実施例 1

窒素気流下、4-(4'-アミノフェノキシ)安息香酸 27.51 g (120 mmol) と m-アミノ安息香酸 16.46 g (120 mmol) を N-メチルピロリドン (以下 NMP と略) に 144 cc に溶解した。この溶液に亜リン酸トリフェニル 114.31 g (368.4 mmol)、ピリジン 23.97 cc を順次加えた。これを 100℃ で 23 時間攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ 37.76 g のポリアミドが得られた。得られたポリアミドを NMP に溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.92 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中、30℃) であった。

【0093】

このポリアミドを NMP 及びブチルセロソルブ (以下 BS と略) の混合溶媒 (重量比 80:20) に溶解させ、総固形分 5 重量% の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に 4000 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 10 分、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 100 nm のポリアミド膜を作製した。このようにして得たポリアミド膜を塗布したガラス基板を 2 枚用意し、それぞれのポリアミド膜に、バンドパスフィルター及び偏光板を介して、出力 70 W の超高圧水銀灯から波長 300 nm ~ 330 nm の偏光紫外線を 45 秒間照射した。偏光紫外線を照射した基板 2 枚をポリアミド面が内側を向き、照射した偏光紫外線の方法が互いに平行になるように、6  $\mu$ m のポリマー微粒子を挟んで張り合わせ、液晶セルを作製した。このセルをホットプレート上で液晶のアソトロピック温度以上に保ち、液晶 (メルク社製 ZLI-2293) を注入した。

この液晶セルを室温まで冷却後偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。また、照射する偏光紫外線の波長を240nm～280nmに変え、上記と同様な手順で液晶セルを作製後、偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0094】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例2

窒素気流下、m-アミノ安息香酸0.30g(2.19mmol)とp-アミノ安息香酸0.20g(1.46mmol)をNMPに3.33ccに溶解した。この溶液に亜リン酸トリフェニル1.36g(4.38mmol)、ピリジン0.65ccを順次加えた。これを100℃で18時間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ0.41gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.71dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

## 【0095】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒(重量比80:20)に溶解させ、総固形分6重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2600rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300nm～330nmを90秒間または240nm～280nmを1時間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0096】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例3

窒素気流下、4-メチル-m-アミノ安息香酸0.26g (1.72 mmol) とp-アミノ安息香酸0.25g (1.72 mmol) をNMPに3.33 ccに溶解した。この溶液に亜リン酸トリフェニル1.36g (4.38 mmol)、ピリジン0.65 ccを順次加えた。これを100℃で18時間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ0.48gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.73 dl/g (濃度0.5 g/dl、NMP中、30℃) であった。

## 【0097】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒(重量比80:20)に溶解させ、総固形分6重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2800 rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100 nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300 nm~330 nmを45秒間または240 nm~280 nmを12分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0098】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例 4

窒素気流下、イソフタル酸クロライド 2.01 g (9.9 mmol) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) を NMP に 26.73 cc に溶解した。この溶液にピリジン 3.56 cc を加え、これを -78℃～室温にかけて 30 分攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ 3.85 g のポリアミドが得られた。得られたポリアミドを NMP に溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.76 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中、30℃) であった。

## 【0099】

このポリアミドを NMP 及び BS の混合溶媒 (重量比 80 : 20) に溶解させ、総固形分 6 重量% の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に 3000 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 10 分、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 100 nm のポリアミド膜を作製した。実施例 1 の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長 300 nm～330 nm を 90 秒間または 240 nm～280 nm を 1 時間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0100】

更に作製した 2 つの液晶セルを 120℃ のオーブン中で 1 時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例 5

窒素気流下、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 2.57 g (9.9 mmol) と p-フェニレンジアミン 1.08 g (10.0 mmol) を NMP に 24.33 cc に溶解した。この溶液に亜リン酸トリフェニル 7.45 g (24.0 mmol)、ピリジン 3.56 cc を順次加え、これを 80℃ で 6 時間攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、メタノールにあげ、析出し



た高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ3.47 gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.78 dl/g (濃度0.5 g/dl、NMP中、30℃) であった。

#### 【0101】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ、総固形分6重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に3100 rpmでスピコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100 nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300 nm～330 nmを45秒間または240 nm～280 nmを12分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0102】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオープン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例6

窒素気流下、イソフタル酸クロライド2.01 g (9.9 mmol) と4,4'-ジアミノジフェニルメタン1.98 g (10.0 mmol) をNMPに26.60 ccに溶解した。この溶液にピリジン3.56 ccを加え、これを-78℃から室温にかけて30分間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ3.75 gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.69 dl/g (濃度0.5 g/dl、NMP中、30℃) であった。

#### 【0103】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ

、総固形分6重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2200rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線300nm～330nmの偏光紫外線を90秒間照射した後、液晶セルを作製した。この液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0104】

更に作製した液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例7

窒素気流下、イソフタル酸クロライド2.01g(9.9mmol)と4,4'-ジアミノベンゾフェノン2.12g(10.0mmol)をNMPに27.53ccに溶解した。この溶液にピリジン3.56ccを加え、これを-78℃から室温にかけて30分間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ3.92gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.71dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

## 【0105】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒(重量比80:20)に溶解させ、総固形分6重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2300rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300nm～330nmを7分30秒間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に

配向していることが確認された。

#### 【0106】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオープン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例 8

窒素気流下、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン 3.03 g (9.9 mmol) と p-フェニレンジアミン 1.08 g (10.0 mmol) を NMP に 27.40 cc に溶解した。この溶液に亜リン酸トリフェニル 7.45 g (24.0 mmol)、ピリジン 3.56 cc を順次加え、これを 80℃ で 6 時間攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ 3.49 g のポリアミドが得られた。得られたポリアミドを NMP に溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.73 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中、30℃) であった。

#### 【0107】

このポリアミドを NMP 及び BS の混合溶媒 (重量比 80 : 20) に溶解させ、総固形分 6 重量% の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に 2600 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 10 分、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 100 nm のポリアミド膜を作製した。実施例 1 の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長 300 nm ~ 330 nm を 7 分 30 秒間または 240 nm ~ 280 nm を 12 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0108】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオープン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測さ

れず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例 9

窒素気流下、イソフタル酸クロライド 2.01 g (9.9 mmol) と 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 2.12 g (10.0 mmol) を NMP に 27.53 cc に溶解した。この溶液にピリジン 3.56 cc を加え、これを -78℃ から室温にかけて 30 分間攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ 3.51 g のポリアミドが得られた。得られたポリアミドを NMP に溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.72 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中、30℃) であった。

#### 【0109】

このポリアミドを NMP 及び BS の混合溶媒 (重量比 80 : 20) に溶解させ、総固形分 6 重量% の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に 2200 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 10 分、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 100 nm のポリアミド膜を作製した。実施例 1 の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長 300 nm ~ 330 nm を 45 秒間または 240 nm ~ 280 nm を 12 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0110】

更に作製した 2 つの液晶セルを 120℃ のオープン中で 1 時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例 10

窒素気流下、1, 3-ジカルボキシシクロヘキサン 1.70 g (9.9 mmol) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) を NMP に 24.67 cc に溶解した。この溶液に亜リン酸トリフェニル 7.45 g (24 mmol)、ピリジン 3.56 cc を加え、これを 80℃ で 6 時間攪

拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ3.15 gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.68 dl/g（濃度0.5 g/dl、NMP中、30℃）であった。

## 【0111】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ、総固形分6重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に1800 rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100 nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線240 nm～280 nmの偏光紫外線を12分間照射した後、液晶セルを作製した。この液晶セルを室温まで冷却後偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0112】

更に作製した液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例 11

窒素気流下、イソフタル酸クロライド2.01 g（9.9 mmol）と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00 g（10.0 mmol）をNMPに26.73 ccに溶解した。この溶液にピリジン3.56 ccを加え、これを-78℃から室温にかけて1時間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ3.41 gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.82 dl/g（濃度0.5 g/dl、NMP中、30℃）であった。

## 【0113】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ、総固形分5重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2500rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300nm～330nmを7分30秒間または240nm～280nmを12分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

## 【0114】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

## 実施例 12

窒素気流下、テレフタル酸クロライド2.01g（9.9mmol）と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00g（10.0mmol）をNMPに26.73ccに溶解した。この溶液にピリジン3.56ccを加え、これを-78℃から室温にかけて15分間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ3.41gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.82dl/g（濃度0.5g/dl、NMP中、30℃）であった。

## 【0115】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ、総固形分5重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2500rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300nm～330nmを7分30秒間または240nm～280nmを12分間照射した後、液晶セルを作製した。これらの

セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0116】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例13

窒素気流下、イソフタル酸クロライド2.01g (9.9mmol)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン4.10g (10.0mmol)をNMP40.73ccに溶解した。この溶液にピリジン3.56ccを加え、これを-78℃から室温にかけて2時間攪拌した。得られた反応混合物をNMPで希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ5.19gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.92dl/g (濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

#### 【0117】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒(重量比80:20)に溶解させ、総固形分5重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に4000rpmでスピコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300nm~330nmを7分30秒間または240nm~280nmを12分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0118】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測さ

れず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例 14

窒素気流下、テレフタル酸クロライド 2.01 g (9.9 mmol) と 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 4.10 g (10.0 mmol) を NMP に 40.73 cc に溶解した。この溶液にピリジン 3.56 cc を加え、これを -78℃ から室温にかけて 1 時間攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ 5.07 g のポリアミドが得られた。得られたポリアミドを NMP に溶解し、その還元粘度を測定したところ、1.23 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中、30℃) であった。

#### 【0119】

このポリアミドを NMP 及び BS の混合溶媒 (重量比 80 : 20) に溶解させ、総固形分 4 重量% の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に 3200 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 10 分、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 100 nm のポリアミド膜を作製した。実施例 1 の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長 300 nm ~ 330 nm を 7 分 30 秒間または 240 nm ~ 280 nm を 12 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0120】

更に作製した 2 つの液晶セルを 120℃ のオーブン中で 1 時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 実施例 15

窒素気流下、テレフタル酸クロライド 2.01 g (9.9 mmol) と 4-メチル-m-フェニレンジアミン 1.38 g (10.0 mmol) を NMP 22.6 cc に溶解した。この溶液にピリジン 3.56 cc を加え、これを -78℃ から室温にかけて 30 分間攪拌した。得られた反応混合物を NMP で希釈した後、



メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ2.88gのポリアミドが得られた。得られたポリアミドをNMPに溶解し、その還元粘度を測定したところ、0.93dl/g（濃度0.5g/dl、NMP中、30℃）であった。

#### 【0121】

このポリアミドをNMP及びBSの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ、総固形分5重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に3300rpmでスピコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリアミド膜に偏光紫外線波長300nm～330nmを90秒間または240nm～280nmを12分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。

#### 【0122】

更に作製した2つの液晶セルを120℃のオーブン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

#### 比較例1

6・6ナイロン（分子量約20000，ガラス転移温度約45℃）をm-クレゾール中に溶解させ、総固形分4%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に5000rpmでスピコートし、ついで80℃で10分、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリアミド膜を作製した。この6・6ナイロンの膜に実施例1の方法と同様に、偏光紫外線波長300nm～330nmを15分間または240nm～280nmを1時間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明暗を生じず、液晶は全く配向しなかった。

#### 比較例2

窒素気流下、ピロメリット酸二無水物2.14g（9.8mmol）と4,4

ージアミノジフェニルエーテル2.00g (10.0mmol)をNMP27.60cc中、室温で2時間反応させポリイミド前駆体溶液を調整した。重合反応は容易且つ均一に進行し、還元粘度0.94dl/g (濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)のポリイミド前駆体を再現良く得ることができた。

### 【0123】

このポリイミド前駆体をNMP及びBSの混合溶媒(重要比80:20)により総固形分4%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に4000rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、250℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ100nmのポリイミド膜を作製した。実施例1の方法と同様に、ポリイミド膜に偏光紫外線波長300nm~330nmを15分間または240nm~280nmを1時間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、若干の明暗を生じるものの、多数の欠陥が観測され、液晶は均一に配向しなかった。

### 比較例3

ポリビニルシンナメート(分子量約20000)をモノクロロベンゼンとジクロロメタンの混合溶媒に溶解させ、総固形分2重量%の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に2000rpmでスピンコートし、ついで80℃で10分、100℃で1時間加熱処理を行うことにより、厚さ100nmの塗膜を作製した。このポリビニルシンナメート膜に、実施例1と同様に波長300nm~330nmの偏光紫外線を1分照射し、液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も観測されず、均一な液晶の配向が得られるものの、液晶セルを120℃のオープン中で加熱処理を1時間行い、室温まで冷却した後偏光顕微鏡のクロスニコル下で液晶セルを観測したところ、多数の欠陥が観測され、加熱処理前の液晶の配向は保持されず、配向が乱れていることが確認された。

### 比較例4

窒素気流下、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物1.92g (9.8mmol)と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン4.10g (10.0mmol)を、NMP40.13g中、室温で3時間反応させ

ポリイミド前駆体溶液を調整した。重合反応は容易且つ均一に進行し、還元粘度 1.03 dl/g (濃度 0.5 g/dl、NMP 中、30℃) のポリイミド前駆体を再現良く得ることができた。

## 【0124】

このポリイミド前駆体を NMP 及び BS の混合溶媒 (重要比 80 : 20) により総固形分 4% の溶液を調整した。この溶液をガラス基板上に 4300 rpm でスピコートし、ついで 80℃ で 10 分、250℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 100 nm のポリイミド膜を作製した。実施例 1 の方法と同様に、ポリイミド膜に波長 240 nm ~ 280 nm の偏光紫外線 12 分間照射した後、液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も観測されず、均一な液晶の配向が得られるものの、液晶セルを 120℃ のオープン中で加熱処理を 1 時間行い、室温まで冷却した後偏光顕微鏡のクロスニコル下で液晶セルを観測したところ、多数の欠陥が観測され、加熱処理前の液晶の配向は保持されず、配向が乱れていることが確認された。

## 【0125】

## 【発明の効果】

本発明の液晶配向処理剤を用いて基板上に形成された高分子薄膜は、光または電子線を照射することにより、従来の液晶配向処理方法であるラビング処理を行うことなしに、液晶分子を均一且つ安定に配向させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、液晶配向膜への光または電子線照射により液晶配向膜のラビングを必要とせずに液晶を配向させる液晶配向処理剤に於いて、特定の単位構造を有する高分子材料系で、均一且つ安定な液晶配向を効率的に発現し、更に発現した配向が高い熱的安定性及び耐光性を有する液晶配向処理剤の提供にある。

【解決手段】 基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる方法に用いられる液晶配向処理剤であって、環状構造を両端もしくは片側に有するアミド基を側鎖または主鎖中に含有する還元粘度が $0.05 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ （温度 $30^\circ\text{C}$ のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度 $0.5 \text{ g/dl}$ ）の高分子化合物（ポリアミドあるいはポリイミド）を含有することを特徴する液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子、並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法に関する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003986
【住所又は居所】	東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
【氏名又は名称】	日産化学工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000173762
【住所又は居所】	神奈川県相模原市西大沼4丁目4番1号
【氏名又は名称】	財団法人相模中央化学研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003986]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
氏 名	日産化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

---

識別番号 [000173762]

1. 変更年月日 1995年 4月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 神奈川県相模原市西大沼4丁目4番1号  
氏 名 財団法人相模中央化学研究所





[Document Name] Request of patent application  
 [Reference No.] 3794000  
 [Filing Date] August 26, 1998  
 [To] The commissioner of the patent office  
 [International Patent Classification] G02F 1/1337  
 [Title of Invention] Liquid crystal alignment agent, liquid crystal device  
 using the same and method for alignment of liquid crystal molecules  
 [Inventor]  
     [Address] c/o Nissan Chemical Industries, Ltd. Central Research  
 Institute, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba, Japan  
     [Name] Yukihiro MIYAMA  
 [Inventor]  
     [Address] c/o Nissan Chemical Industries, Ltd. Central Research  
 Institute, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba, Japan  
     [Name] Takayasu NIHIRA  
 [Inventor]  
     [Address] c/o Nissan Chemical Industries, Ltd. Central Research  
 Institute, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba, Japan  
     [Name] Hideyuki ENDO  
 [Inventor]  
     [Address] c/o Nissan Chemical Industries, Ltd. Central Research  
 Institute, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba, Japan  
     [Name] Hiroyoshi FUKURO  
 [Inventor]  
     [Address] 1-9-2, Minamidai, Sagamihara-shi, Kanagawa, Japan  
     [Name] Yui NAGASE  
 [Inventor]  
     [Address] 2786-4-211, Simotsuruma, Yamato-shi, Kanagawa,  
 Japan  
     [Name] Eiichi AKIYAMA  
 [Inventor]  
     [Address] 1801, Kohgasaka, Machida-shi, Tokyo, Japan  
     [Name] Nobukatsu NEMOTO  
 [Applicant]  
     [Identification No.] 000003986



[Name] Nissan Chemical Industries, Ltd.  
[Applicant]  
[Identification No.] 000173762  
[Name] Sagami Chemical Research Center  
[Indication of Fee]  
[Advanced Payment Book No.] 005212  
[Amount Paid] ¥ 21,000  
[List of Attached Documents]  
[Document Name] Specification 1  
[Document Name] Abstract 1



[Document Name]      Specification

[Title of Invention]      Liquid crystal alignment agent, liquid crystal device  
using the same and method for alignment of liquid crystal molecules

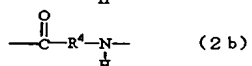
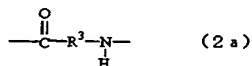
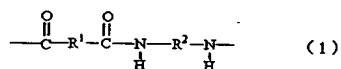
[Claims]

[Claim 1]      A liquid crystal alignment agent used in a method for alignment of liquid crystal molecules comprising irradiating a polymer thin film formed on a substrate with light or an electron beam at a fixed direction to a face of the substrate and aligning liquid crystal molecules on the substrate without any rubbing treatment, characterized in that the liquid crystal alignment agent comprises a polymer compound having in its side chain or main chain an amide group with a ring structure at both ends or one end thereof, and having a reduced viscosity of 0.05 to 3.0 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C).

[Claim 2]      The liquid crystal alignment agent according to claim 1, wherein the ring structure is an aromatic ring or an aliphatic ring.

[Claim 3]      The liquid crystal alignment agent according to claim 1 or 2, wherein the polymer compound is a polyamide.

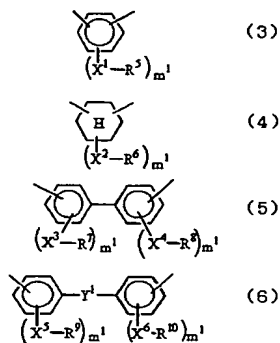
[Claim 4]      The liquid crystal alignment agent according to claim 3, wherein the polymer compound is a polyamide comprising a repeating unit of general formula (1), (2a) or (2b)



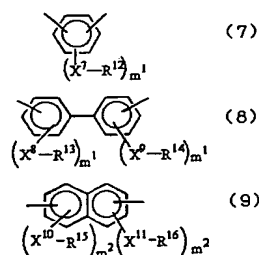
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are divalent organic groups, and at least one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> or at least one of R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> comprises a ring structure.

[Claim 5]      The liquid crystal alignment agent according to any one of claims 1 to 4, wherein the ring structure is selected from the divalent organic groups represented by general formulae (3) to (6)





wherein  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^5$  and  $X^6$  are independently of one another a single bond, O,  $\text{CO}_2\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NHCO}$  or  $\text{CONH}$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently of one another hydrogen atom, halogen atom,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl containing fluorine,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyl or a phenyl,  $Y^1$  is O, S, SS, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2$ , NH,  $\text{NHCO}$ ,  $Y^2\text{--Ar}^1\text{--Y}^3$ ,  $Y^4\text{--}(\text{CH}_2)_{n^1}\text{--Y}^5$  or  $Y^6\text{--Ar}^2\text{--R}^{11}\text{--Ar}^3\text{--Y}^7$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$  and  $Y^7$  are independently of one another O, S, SS, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2$ , NH or  $\text{NHCO}$ ,  $n^1$  is an integer of 1 to 10,  $R^{11}$  is a straight or branched lower alkylene containing 1 to 5 carbon atoms, a fluoroalkylene or alkylenedioxy, and  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$  and  $\text{Ar}^3$  are independently of one another a group represented by formula (7), (8) or (9)



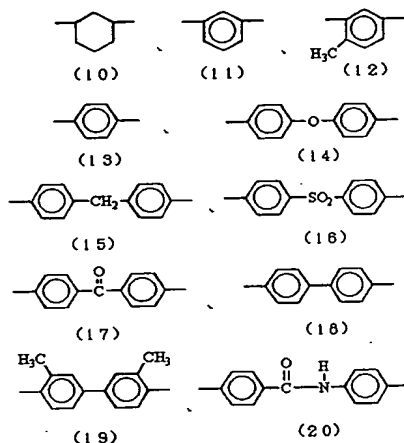
$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ ,  $X^{10}$  and  $X^{11}$  are independently of one another a single bond, O,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NHCO}$  or  $\text{CONH}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  and  $R^{16}$  are independently of one another hydrogen atom, halogen atom,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl containing fluorine,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyl or a phenyl,  $m^1$  is an integer of 1 to 4 and  $m^2$  is an integer of 1 to 3, with proviso that  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  and  $R^{16}$  are hydrogen atom or halogen atom, then  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^5$ ,  $X^6$ ,  $X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ ,





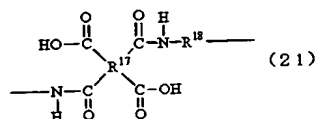
$X^{10}$  and  $X^{11}$  are single bonds.

[Claim 6] The liquid crystal alignment agent according to claim 4 or 5, wherein  $R^1$  and  $R^2$  in the formula (1) or  $R^3$  and  $R^4$  in the formulae (2a) and (2b) are selected from groups represented by formulae (10) to (20)



[Claim 7] The liquid crystal alignment agent according to claim 1 or 2, wherein the polymer compound is a polyimide precursor or a polyimide obtained by chemical or heat imidization of a polyimide precursor.

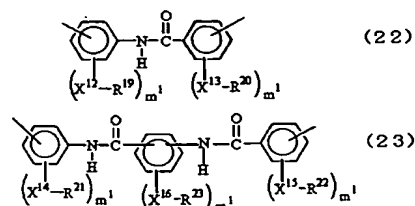
[Claim 8] The liquid crystal alignment agent according to claim 7, wherein the polymer compound is a polyimide precursor or a polyimide obtained by chemical or heat imidization of a polyimide precursor with a repeating unit of general formula (21)



wherein  $R^{17}$  is a tetravalent organic group, and  $R^{18}$  is a divalent organic group containing an amide group with a ring structure at both ends or one end thereof.

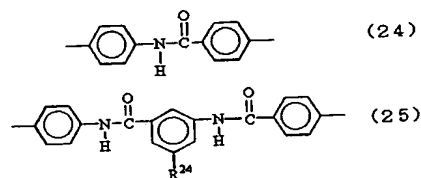
[Claim 9] The liquid crystal alignment agent according to claim 8, wherein  $R^{18}$  in the formula (21) is selected from groups represented by formula (22) or (23)





wherein  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{14}$ ,  $X^{15}$  and  $X^{16}$  are independently of one another a single bond, O,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NHCO}$  or  $\text{CONH}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  and  $R^{23}$  are independently of one another hydrogen atom, halogen atom,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl containing fluorine,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyl or a phenyl, and  $m^1$  is an integer of 1 to 4, with proviso that  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  and  $R^{23}$  are hydrogen atom or halogen atom, then  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{14}$ ,  $X^{15}$  and  $X^{16}$  are single bonds.

[Claim 10] The liquid crystal alignment agent according to claim 9, wherein  $R^{18}$  in the formula (21) is selected from groups represented by formula (24) or (25)



wherein  $R^{24}$  is hydrogen atom, halogen atom,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkoxy,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkoxycarbonyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyloxy,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyloxycarbonyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyloxy or  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyloxycarbonyl.

[Claim 11] A liquid crystal device produced by using the liquid crystal alignment agent according to any one of claims 1 to 10.

[Claim 12] A method for alignment of liquid crystal molecules comprising irradiating a polymer thin film formed on a substrate by using a liquid crystal alignment agent with light or an electron beam at a fixed direction to a face of the substrate and aligning liquid crystal molecules on the substrate without any rubbing treatment, characterized in that the liquid crystal alignment agent according to any one of claims 1 to 10 is used.



## **[Detailed Description of the Invention]**

### **[Field of the Invention]**

The present invention relates to a liquid crystal alignment agent, a crystal liquid device produced by using the same and a method for alignment of liquid crystal molecules by using the liquid crystal alignment agent. In more detail, the present invention relates to a novel liquid crystal alignment agent used in a method for alignment of liquid crystal molecules comprising irradiating a polymer thin film with light and aligning liquid crystal molecules without any rubbing treatment, a liquid crystal device and a method for alignment of liquid crystal molecules by using the liquid crystal alignment agent. The agent comprising a polymer having a specific unit structure has characteristics that the resulting liquid crystal alignment films realize higher sensitivity, heat stability and light resistance than that of the prior art.

### **[Prior Art]**

Liquid crystal display devices are display devices utilizing electrooptical changes of liquid crystal, and an attention has been drawn to their features such that the devices are small in size and light in weight, and power consumption is small. Accordingly, in recent years, they have undergone remarkable developments as display devices for various displays. Among them, an electric field effect type (TN type) is representative wherein nematic liquid crystal having a positive dielectric anisotropy, is used, liquid crystal molecules are aligned in parallel with substrates at the respective interfaces of a pair of mutually opposing electrode substrates, and the two substrates are combined so that the alignment directions of liquid crystal molecules will cross each other.

With such a TN type liquid crystal display device, it is important to align long axial directions of liquid crystal molecules uniformly in parallel with the substrate surface and to align liquid crystal molecules with a constant tilt



alignment angle (hereinafter referred to as a pre-tilt angle) to the substrate.

As typical methods for aligning liquid crystal molecules in such a manner, two methods have heretofore been known. The first method is a method wherein an inorganic substance such as silicon oxide is vapor-deposited from an oblique direction to the substrate to form an inorganic film on the substrate, so that the liquid crystal molecules will be aligned in the direction of vapor-deposition. This method is not industrially efficient, although constant alignment with a predetermined tilt angle can be obtained.

The second method is a method wherein an organic coating film is formed on the substrate surface, and the film surface is rubbed in a predetermined direction with a cloth of e.g. nylon or polyester so that liquid crystal molecules are aligned in the rubbing direction. An organic coating film (called liquid crystal alignment film or alignment film) is usually formed by coating the liquid crystal alignment agent over the surface of a substrate. By this method, constant alignment can be obtained relatively easily, and this method is industrially most commonly employed. As the organic film, polyvinyl alcohol, polyoxyethylene, polyamide or polyimide may, for example, be mentioned. However, polyimide is most commonly employed from the viewpoint of the mechanical strength, chemical stability, thermal stability, etc. As typical examples of polyimide used for such liquid crystal alignment films, those disclosed in JP-A 61-47932 may be mentioned.

The treating method for liquid crystal alignment by rubbing polyimide film is an industrially useful method which is simple and excellent in productivity. However, as the demands for high precision and high performance of liquid crystal display devices have increased and new display systems corresponding to such demands have been developed, various problems of the rubbing method have been pointed out. For example, a STN (Super Twisted Nematic) system wherein the twist angle of a TN type liquid crystal display is increased, an AM (Active Matrix) system wherein switching elements are formed for individual electrodes, and a FLC (ferroelectric) or AFLC (antiferroelectric) system wherein ferroelectric liquid crystal or antiferroelectric liquid crystal is employed, may be mentioned as such examples. In the STN system, contrast is high, and scratches on the alignment film surface formed by rubbing, become display





response and uniform alignment of smectic liquid crystal only by simple rubbing treatment. In the AM system, the mechanical force or static electricity due to rubbing is likely to destroy the switching elements, and dusting by rubbing tends to lead to display defects. Since AM system in particular drives liquid crystals with semiconductor devices such as TFT (thin film transistor) and basically requires absolute cleanability in its semiconductor technology, the process such as rubbing is not strictly speaking the best method in practical industrial production.

For the purpose of solving such problems, a so-called "rubbing-less" alignment method wherein liquid crystal is aligned without rubbing, has been studied, and various methods have been proposed. For example, a method wherein photochromic molecules are introduced to the alignment film surface, so that molecules on the alignment film surface are aligned by light (JP-A-4-2844), a method wherein molecular chains constituting an alignment film, are aligned by means of a LB film (Langmuir-Blodgett film) (S. Kobayashi et al, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 475 (1988)) and a method wherein an alignment film is press-bonded on a preliminarily alignment-treated substrate to transfer the alignment (JP-A-6-43458), have been studied. However, when the industrial productivity is taken into account, they can not be said to be useful as substitutes for the rubbing method.

Whereas, various methods have been proposed wherein periodical irregularities are artificially formed on the alignment film surface, and liquid crystal molecules are aligned along such irregularities. The most simple method of this type is a method wherein a replica having periodical irregularities is preliminarily prepared, and a thermoplastic film is heated and pressed thereon to transfer the irregularities onto the film (JP-A-4-172320, JP-A-4-296820, JP-A-4-311926 etc.). By this method, it is certainly possible to prepare a film having periodical irregularities on its surface efficiently, but it has been impossible to obtain practical reliability as high as a polyimide film used in the rubbing method. Whereas, a method has been proposed in which a light with high energy, such as electron rays (JP-A-4-97139),  $\alpha$ -rays (JP-A-2-19836), X-rays (JP-A-2-2515) or excimer laser (JP-A-5-53513), is applied to a polyimide film having high reliability to form periodical irregularities on the film surface. However, to use a light source for such high energy, can not hardly be said to be an efficient



treating method for alignment when an industrial production where alignment treatment is continuously carried out uniformly over the entire surface of a large size substrate, is taken into consideration.

On the other hand, as an efficient method for forming periodical irregularities on the surface of a polyimide film having high reliability, a photolithographic method may be mentioned. The polyimide is used as an insulating film for semiconductors by virtue of its high insulating property and excellent electric characteristics, and in recent years, a so-called photosensitive polyimide has been developed which is a polyimide having a photocurable nature by itself. There has been an attempt to form a periodical irregularities by a photolithographic method using this photocurable polyimide. By this method, irregularities have certainly been formed on the surface of the polyimide film, but since the photocurable polyimide was initially developed as an insulating film, the properties to align liquid crystal have been inadequate. Further, it has been necessary to apply a buffer coating layer (JP-A-4-245224), and consequently, the process has been complex and can not be regarded as an efficient treating method for alignment which can be a substitute for the rubbing method when the industrial productivity is taken into consideration.

As a new treating method for alignment which has recently been found, a method has been proposed in which polarized ultraviolet rays, etc. are applied to a polymer film surface to align liquid crystal molecules without carrying out rubbing treatment. The following reports are available as such examples.

W. M. Gibbons *et al.*, *Nature*, 351, 49 (1991), Y. Kawanishi *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 218, 153 (1992), M. Shadt *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 2155 (1992), and Y. Imura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L93 (1993).

These methods are characterized in that liquid crystal is aligned in a predetermined direction by irradiation of polarized light without requiring conventional rubbing treatment. These methods have merits such that they are free from problems such as static electricity and scratches on the film surface by the rubbing method, and the process is simple when industrial production is taken into consideration.



Namely, the liquid crystal alignment method using irradiation of polarized light proposed here is considered to be an attractive method as a new treatment method for liquid crystal alignment without requiring rubbing treatment, although it is still in a fundamental research stage.

The use of polymer compounds with light reacting radicals at the side chain of polymer molecules as the raw materials in aligning liquid crystal film has been proposed in the reports hitherto because of the necessity in getting photochemical sensitivity against polarized light. Polyvinyl cinnamate may be a typical example of such material and cinnamate as such manifests anisotropy by dimerizing at the side chain initiated by light irradiation leading to aligning liquid crystals in this case. In other embodiment reported, aligning liquid crystal molecules in a certain direction can be achieved by irradiating polarized light over the film surface in which low molecular weight dichroism azo dyestuff are dispersed into polymer materials. Further, the possibility of the alignment of liquid crystal molecules by the irradiation with polarized ultraviolet rays and the like over the specific polyimide film has been reported. In this instance, the alignment of liquid crystals may be manifested by the decomposition of main chain of polyimides in a defined direction.

Polymer material system with light reacting radical introduced to the side chain of polymer exemplified by polyvinyl cinnamate do not show sufficient heat resistance against the alignment, and thus is not fully reliable in practical aspect of production yet.

In addition, this means is not necessarily a preferable one for aligning evenly liquid crystal molecules and obtaining a firmer alignment because it is assumed that the structural part for exerting liquid crystal alignment is a side chain part of the polymer. In regard to the dispersion of low molecular weight dichroism dyestuff, stability against heat and light is a problem awaiting solution for dispersion system in view of practical aspect as dyestuff which align liquid crystals are themselves of low molecular weight. In addition, although polyimides themselves show high reliability for heat resistance in the method of irradiating polarized ultraviolet rays on specific polyimides, the real possibility of not getting full dependability for the future practical use still exists as its alignment mechanism is thought to be resulting from the decomposition with light. Moreover, decreased productivity can be expected due to high energy for light irradiation required for satisfactory alignment of liquid crystals.



That is, not only an initial alignment of liquid crystals alone but also more effective and stable alignment are necessary in order for the practical application of aligning liquid crystals by the irradiation of polarized light from the standpoint of reliability and productivity. In preparing practical industrial application, the selection of polymer structure having high heat and light stability as well as finding the liquid crystal alignment agent from polymer material system with broader selection latitude are desirable.

In these respects, materials proposed heretofore for liquid crystal alignment with the irradiation of light are not satisfactory in regard to their alignment strength and stability in addition to their sensitivity, and therefore practical use of rubbing-less alignment with light irradiation is an important issue to be considered at present.

#### [Problems to be solved by the Invention]

The object of the present invention relates to the liquid crystal alignment agent which can align liquid crystals without rubbing treatment of the liquid crystal alignment film by the light irradiation over the liquid crystal alignment film, and also relates to the liquid crystal alignment agent of polymer material system with the specific unit structure with which uniform and stable alignment of liquid crystals can be effectively achieved with their high heat stability and high light resistance in regard to the alignment attained.

#### [Means for solving the Problems]

The present inventors finally accomplished the present invention as a result of their eager effort in order to solve the above-mentioned problems. That is, the present invention relates a liquid crystal alignment agent used in a method for alignment of liquid crystal molecules comprising irradiating a polymer thin film formed on a substrate with light or an electron beam at a fixed direction to a face of the substrate and aligning liquid crystal molecules on the substrate without any rubbing treatment, characterized in that the liquid crystal alignment agent comprises a polymer compound having in its side chain or main chain an amide group with a ring structure at both ends or one end thereof, and having a reduced viscosity of 0.05 to 3.0 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C), and a liquid crystal device produced by using the same and a method for alignment of liquid crystal molecules using the liquid crystal alignment agent.





## [Embodiments for carrying out the Invention]

The liquid crystal alignment agent in the present invention relates to the thin polymer film coated and formed on said electrode substrate such as glass or plastic film so as to align liquid crystals and to control pre-tilt angle. Namely, the liquid crystal alignment agent in the present invention is applied and cured to a transparent substrate such as a transparent glass or plastic film as combined with a transparent electrode so as to form the thin polymer film, and then irradiating light or electron rays over the film in order to produce the liquid crystal alignment film without the necessity of rubbing treatment. The liquid crystal alignment agent in the present invention is under the normal circumstances used in the form of solution.

As the polymer thin film formed with the liquid crystal alignment agent of the present invention, it is essential for the polymer compound for forming the film to have an amide group and to contain a ring structure at both ends or one end of the amide group. That is, it is essential for exerting the effects of the present invention, such as efficient realization of even and stable liquid crystal alignment on irradiation with light or electron beam to introduce into at least one end of the amide group a ring structure not a straight or branched structure.

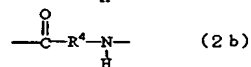
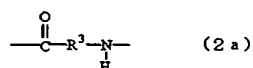
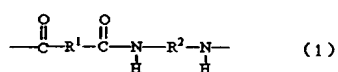
This structure may be contained in the side chain of the polymer, and preferably in the main chain thereof in viewpoint of stable liquid crystal alignment. In addition, it is preferable to contain 20 to 100 mol% of the unit structure of the above-mentioned structure containing polymer from viewpoint for making liquid crystal molecules align efficiently.

The ring structure is preferably an aromatic ring or an aliphatic ring in the point of even alignment of liquid crystal molecules. In addition, the aromatic ring or aliphatic ring may have substituents. Further, it is preferable that the polymer has a glass transmission point of 200°C or above in order to obtain heat stability of alignment. A reaction product obtained after a polymer thin film formed on a substrate is chemically changed by irradiation with light or electron beam may have a glass transmission point of 200°C or above.

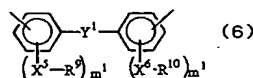
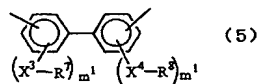
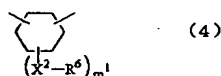
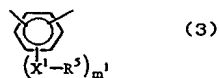


The polymer compound of the present invention is not specifically limited as long as it has an amide group and a ring structure at both ends or one end of the amide group. From the above-mentioned viewpoint, the polymer compound is preferably a polyimide precursor containing an amide group at both ends or one end of which a ring structure is contained or a polyimide obtained by chemical or heat imidization of the polyimide precursor.

The polymer compound includes, for example a polyamide comprising a repeating unit of general formula (1), (2a) or (2b)



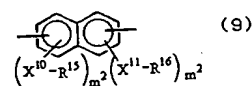
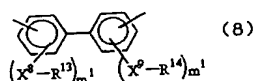
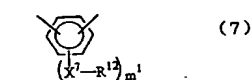
wherein  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  are divalent organic groups, and at least one of  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  or at least one of  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  comprises a ring structure; and from viewpoint of practical utility and universal applicability, the ring structure is preferably selected from the divalent organic groups represented by general formulae (3) to (6)



wherein  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$ ,  $\text{X}^4$ ,  $\text{X}^5$  and  $\text{X}^6$  are independently of one another a single bond, O,  $\text{CO}_2\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NHCO}$  or  $\text{CONH}$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  and  $\text{R}^{10}$  are independently of one another hydrogen atom, halogen atom,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl containing fluorine,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyl or a phenyl,  $\text{Y}^1$  is O, S, SS, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2$ , NH,  $\text{NHCO}$ ,  $\text{Y}^2\text{---Ar}^1\text{---Y}^3$ ,  $\text{Y}^4\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---Y}^5$  or  $\text{Y}^6\text{---Ar}^2\text{---R}^{11}\text{---Ar}^3\text{---Y}^7$ ,  $\text{Y}^2$ ,  $\text{Y}^3$ ,  $\text{Y}^4$ ,  $\text{Y}^5$ ,  $\text{Y}^6$  and  $\text{Y}^7$  are independently of one another O, S, SS, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,



CH<sub>2</sub>, NH or NHCO, n<sup>1</sup> is an integer of 1 to 10, R<sup>11</sup> is a straight or branched lower alkylene containing 1 to 5 carbon atoms, a fluoroalkylene or alkylendioxy, and Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> and Ar<sup>3</sup> are independently of one another a group represented by formula (7), (8) or (9)



X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup>, X<sup>10</sup> and X<sup>11</sup> are independently of one another a single bond, O, CO<sub>2</sub>, OCO, CH<sub>2</sub>O, NHCO or CONH, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> and R<sup>16</sup> are independently of one another hydrogen atom, halogen atom, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkyl containing fluorine, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyl or a phenyl, m<sup>1</sup> is an integer of 1 to 4 and m<sup>2</sup> is an integer of 1 to 3, with proviso that R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> and R<sup>16</sup> are hydrogen atom or halogen atom, then X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup>, X<sup>6</sup>, X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup>, X<sup>10</sup> and X<sup>11</sup> are single bonds.

C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkyl of R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> and R<sup>16</sup> in the general formulae described above includes long chain alkyl groups that are generally used, in addition to lower alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, i-propyl, butyl, s-butyl or t-butyl. C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkyl containing fluorine includes long chain alkyl groups containing fluorine that are generally used, in addition to lower alkyl groups containing fluorine, such as trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, perfluoroethyl, 3,3,3-trifluoropropyl, perfluoropropyl, hexafluoro-i-propyl, 3,3,4,4-pentafluorobutyl and perfluorobutyl. C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyl includes long chain alkenyl groups that are generally used, in addition to lower alkenyl groups, such as ethenyl, allyl, 1-butenyl, 2-butenyl and 3-butenyl. C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyl includes long chain alkynyl groups that are generally used, in addition to lower alkynyl groups, such as ethynyl, propargyl, 1-butyne, 2-butyne and 3-butyne.



Examples of monomer compounds for the production of dicarboxylic acid component corresponding to R<sup>1</sup> in the general formula (1) are aromatic or aromatic group containing dicarboxylic acids and their acid halide or alkylesterification products, such as terephthalic acid, isophthalic acid, 2-methyl-isophthalic acid, 4-methyl-isophthalic acid, 5-methyl-isophthalic acid, 5-aryloxyisophthalic acid, 5-aryloxycarbonylphthalic acid, 5-propargyloxyisophthalic acid, 5-acetyloxyisophthalic acid, 5-benzoylamidoisophthalic acid, tetrafluoroisophthalic acid, methylterephthalic acid, tetrafluoroterephthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,6-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-anthracene dicarboxylic acid, 1,6-anthracene dicarboxylic acid, 4,4'-dicarboxy biphenyl, 3,4'-dicarboxy biphenyl, 2,3'-dicarboxy biphenyl, 2,4'-dicarboxy biphenyl, 4,4'-dicarboxydiphenyl ether, 3,4'-dicarboxydiphenyl ether, 2,3'-dicarboxydiphenyl ether, 2,4'-dicarboxydiphenyl ether, 3,3'-dicarboxydiphenyl ether, 3,3'-dimethyl-4,4'-dicarboxy biphenyl, 4,4'-dimethyl-3,3'-dicarboxy biphenyl, 2,2'-dimethyl-4,4'-dicarboxy biphenyl, 3,3'-dimethoxy-4,4'-dicarboxy biphenyl, 4,4'-dimethoxy-3,3'-dicarboxy biphenyl, 2,2'-dimethoxy-4,4'-dicarboxy biphenyl, 4,4'-dicarboxy benzophenone, 3,4'-dicarboxy benzophenone, 3,3'-dicarboxy benzophenone, 4,4'-dicarboxy diphenylmethane, 3,4'-dicarboxy diphenylmethane, 3,3'-dicarboxy diphenylmethane, 4,4'-dicarboxy diphenylamide, 3,4-dicarboxy diphenylamide, 4,4'-dicarboxy diphenyl sulfone, 3,4'-dicarboxy diphenyl sulfone, 3,3'-dicarboxy diphenyl sulfone, 2,2'-dicarboxy diphenylpropane, 1,4-bis(4-carboxyphenoxy) benzene, 1,3-bis(4-carboxyphenoxy) benzene, N-[3((4-carboxyphenyl) carbonylamino) phenyl] (4-carboxyphenyl) formamide, N-[4((4-carboxyphenyl) carbonylamino) phenyl] (4-carboxyphenyl) formamide, 4,4'-(4-carboxyphenoxyphenyl) methane, 4,4'-bis(4-carboxyphenoxy) diphenylsulfon, 2,2'-bis[4-(4-carboxyphenoxy) phenyl] propane, 2,2-bis(4-carboxyphenyl) hexafluoropropane, 2,2'-bis[4-(4-carboxyphenoxy) phenyl] hexafluoropropane, 1,5-bis(4-carboxyphenyl) pentane, 1,4-bis(4-carboxyphenyl) butane, 1,3-bis(4-carboxyphenyl) propane, 4,4'-di(carboxyphenyl) pentane-1,5-dioate, 4,4'-di(carboxyphenyl)hexane-1,6-dioate, 4,4'-di(carboxyphenyl) heptane-1,7-dioate.

In addition, it is able to use alicyclic dicarboxylic acids and their acid halide or alkylesterification products, such as 1,3-dicarboxycyclohexane, 1,4-dicarboxycyclohexane, 1,2-dicarboxycyclobutane, 1,3-dicarboxycyclobutane,





bis(4-carboxycyclohexyl) methane, bis(4-carboxy-3-methylcyclohexyl) methane, bis(4-carboxycyclohexyl) ether or bis(4-carboxy-3-methylcyclohexyl) ether, and a mixture of more than two of these compounds.

Further, from the standpoint of sensitivity to photo reaction and easy availability of raw materials, it is preferable to use dicarboxylic acids and their derivatives, such as terephthalic acid, isophthalic acid, methyl terephthalic acid, 4-methyl-isophthalic acid, 4,4'-dicarboxydiphenyl ether, 3,3'-dimethyl-4,4'-dicarboxy biphenyl, 4,4'-dicarboxybiphenyl, 4,4'-dicarboxydiphenyl amide, N-[3((4-carboxyphenyl) carbonylamino) phenyl] (4-carboxyphenyl) formamide and 1,3-dicarboxycyclohexane. More preferably, 4-methylisophthalic acid, 4,4'-dicarboxydiphenyl ether and 3,3'-dimethyl-4,4'-dicarboxybiphenyl are used.

Examples of monomer compounds for the production of diamine component corresponding to  $R^2$  in the general formula (1) are aromatic or aromatic group containing diamines, such as p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, 2-methyl-m-phenylenediamine, 4-methyl-m-phenylenediamine, 5-methyl-m-phenylenediamine, 2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine, 5-aryloxy-m-phenylenediamine, 5-aryloxymethyl-m-phenylenediamine, methyl-p-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-p-phenylenediamine, 2,6-naphthalenediamine, 1,6-naphthalenediamine, 2,6-anthracenediamine, 1,6-anthracenediamine, 2,7-diaminofluorene, 4,4'-diaminobiphenyl, 3,4'-diaminobiphenyl, 2,3'-diaminobiphenyl, 2,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 3,4'-diaminodiphenyl ether, 2,3'-diaminodiphenyl ether, 2,4'-diaminodiphenyl ether, 3,3'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenyl sulfide, 4,4'-diaminodiphenyl disulfide, 4,4'-diaminodiphenyl disulfide, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-dimethyl-3,3'-diaminobiphenyl, 2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-dimethoxy-3,3'-diaminobiphenyl, 2,2'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-diaminobenzophenone, 3,4'-diaminobenzophenone, 3,3'-diaminobenzophenone, 4,4'-diaminodiphenyl methane, 3,4'-diaminodiphenyl methane, 3,3'-diaminodiphenyl methane, 4,4'-diaminodiphenyl ethane, 4,4'-diaminodiphenyl amine, 3,4'-diaminodiphenyl amine, 4,4'-diaminodiphenyl amide, 3,4'-diaminodiphenyl amide, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 3,4'-diaminodiphenyl sulfone, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 2,2'-



diaminodiphenyl propane, 1,4-bis(4-aminophenoxy) benzene, 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene, N-[3((4-aminophenyl) carbonylamino) phenyl] (4-aminophenyl) foemamide, N-[4-((4-aminophenyl) carbonylamino) phenyl] (4-aminophenyl) formamide, 4,4'-(4-aminophenoxyphenyl) methane, 4,4'-bis(4-aminophenoxy) diphenyl sulfone, 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane, 2,2-bis(4-aminophenoxy) hexafluoropropane, 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] hexafluoro propane, 1,5-bis(4-aminophenyl) pentane, 1,4-bis(4-aminophenyl) butane, 1,3-bis(4-aminophenyl) propane, 4,4'-di(aminophenyl) pentane-1,5-dioate, 4,4'-di(aminophenyl) hexane-1,6-dioate, 4,4'-di(aminophenyl) heptane-1,7-dioate.

The diamine component includes further alicyclic diamine compounds, such as 1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, 1,2-diaminocyclobutane, 1,3-diaminocyclobutane, bis(4-aminocyclohexyl) methane, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, bis(4-aminocyclohexyl) ether and bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) ether.

In addition, diamines having long chain alkyl containing 6 to 20 carbon atoms can be used in order to elevate pre-tilt angle. The diamines are represented by 4,4'-diamino-3-dodecylphenyl ether, 1-dodecanoxy-2,4'-diaminobenzene or the like.

Further, from the standpoint of sensitivity to photo reaction and easy availability of raw materials, it is preferable to use diamine compounds, such as p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, methyl-p-phenylenediamine, 4-methyl-m-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-diaminodiphenyl amide, N-[3((4-aminophenyl) carbonylamino) phenyl](4-aminophenyl)formamide and 1,3-diaminocyclohexane. More preferably, 4-methyl-m-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether and 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl are used.

Examples of monomer compounds for the production of aminocarboxylic acid component corresponding to R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> in the general formulae (2a) and (2b) are aromatic or aromatic group containing aminocarboxylic acids, such as m-aminobenzoic acid, p-aminobenzoic acid, 4-methyl-m-aminobenzoic acid,



methyl-p-aminobenzoic acid, 2-amino-6-carboxy naphthalene, 1-amino-5-carboxy naphthalene, 1-amino-6-carboxy anthracene, 2-amino-7-carboxy anthracene, 4-(4'-aminophenyl) benzoic acid, 3-(4'-aminophenyl) benzoic acid, 4-(3'-aminophenyl) benzoic acid, 4-(4'-aminophenoxy) benzoic acid, 3-(4'-aminophenoxy) benzoic acid, 4-(3'-aminophenoxy) benzoic acid, 4-amino-4'-carboxybenzophenone, 3-amino-4'-carboxybenzophenone, 4-amino-3'-carboxybenzophenone, 3,3'-dimethyl-4-(4'-aminophenyl) benzoic acid, 2,2'-dimethyl-4-(4'-aminophenyl) benzoic acid, 2,2'-(4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) methane, 2,2'-(3-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) methane, 2,2'-(4-aminophenyl-3'-carboxyphenyl) methane, 2,2'-(4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) sulfone, 2,2'-(3-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) sulfone, 2,2'-(4-aminophenyl-3'-carboxyphenyl) sulfone, 2,2'-(4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) propane, 2,2'-(3-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) propane, 2,2'-(4-aminophenyl-3'-carboxyphenyl) propane, 2,2'-(4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) amide, 2,2'-(3-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) amide, 2,2'-(4-aminophenyl-3'-carboxyphenyl) amide, 1,3-(4-aminophenoxy-4'-carboxyphenoxy) benzene, 1,4-(4-aminophenoxy-4'-carboxyphenoxy) benzene, N-[3((4-aminophenyl)carbonylamino) phenyl] (4-carboxyphenyl) formamide, N-[4((4-aminophenyl)carbonylamino) phenyl] (4-carboxyphenyl) formamide, 4-(4-aminophenoxyphenyl) benzoic acid, 4-(4-(4-(4-aminophenoxy) phenyl) phenoxy) benzoic acid, 4-(4-(1-(4-(4-aminophenoxy) phenyl) isopropyl) phenoxy) benzoic acid, 4-(4-(1-(4-(4-aminophenoxy) phenyl) hexafluoroisopropyl) phenoxy) benzoic acid, 1,4-(4-aminophenoxy-4-carboxyphenoxy) butane, 1,5-(4-aminophenoxy-4-carboxyphenoxy) pentane, 1,6-(4-aminophenoxy-4-carboxyphenoxy) hexane, (4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) pentane-1,5-dioate, (4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) hexane-1,6-dioate, (4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) heptane-1,7-dioate.

In addition, it is able to use alicyclic aminocarboxylic acids, such as 1-amino-3-carboxycyclohexane, 1-amino-4-carboxycyclohexane, 1-amino-2-carboxycyclobutane, 1-amino-3-carboxycyclobutane, (4-aminocyclohexyl-4'-carboxycyclohexane) methane, (3-methyl-4-aminocyclohexyl-3'-methyl-4'-carboxycyclohexyl) methane, (4-aminocyclohexyl-4'-carboxycyclohexyl) ether or (3-methyl-4-aminocyclohexyl-3'-methyl-4'-carboxycyclohexyl) ether, and a mixture of more than two of these compounds.



Further, from the standpoint of sensitivity to photo reaction and easy availability of raw materials, it is preferable to use aminocarboxylic acid compounds, such as p-aminobenzoic acid, m-aminobenzoic acid, methyl-p-aminobenzoic acid, 4-methyl-m-amino benzoic acid, 4-(4'-aminophenoxy) benzoic acid, 2,3'-dimethyl-4-(4'-aminophenyl) benzoic acid, 4-(4'-aminophenyl) benzoic acid, 2,2'-(4-aminophenyl-4'-carboxyphenyl) amide, N-[3((4-aminophenyl)carbonylamino) phenyl] (4-carboxyphenyl) formamide and 1-amino-3-carboxycyclohexane are used. More preferably, 4-methyl-m-amino benzoic acid, 4-(4'-aminophenoxy) benzoic acid and 2,3'-dimethyl-4-(4'-aminophenyl) benzoic acid are used.

The repeating unit in which a ring structure is contained in at least one end of amide groups is preferably contained in an amount of 20 to 100 mole%, more preferably 50 to 100 mole% based on the whole polymer component from the viewpoint of alignment stability of liquid crystal.

Further, the amide group in the general formulae (1), (2a) and (2b) has only to contain the ring structure at one end thereof, and preferably the amide group has the ring structure at both ends from the viewpoint of sensitivity to photo and alignment stability.

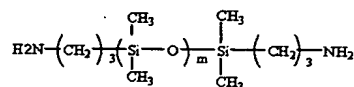
In addition, the amide group has only to contain the ring structure, and a dicarboxylic acid, a diamine or an aminocarboxylic acid that contains no ring structure can be used in a combination with the above-mentioned component. Such an example includes a dicarboxylic acid, such as oxalic acid, fumaric acid, maleic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, 1,9-nonanedicarboxylic acid, 1,10-decanedicarboxylic acid or muconic acid and their acid halides, acid anhydride or alkylesterification compounds as dicarboxylic acid component. A mixture of more than two compounds can be also used.

Further, the diamine components include, for example aliphatic diamines, such as ethylenediamine, trimethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, heptamethylenediamine,





octamethylenediamine, nonamethylenediamine or decamethylenediamine, and further diaminosiloxanes, such as m-xylylenediamine, p-xylylenediamine or the general formula



wherein m is an integer of 1 to 10.

The diamine component can be used solely or in a mixture of more than two compounds. The aminocarboxylic acid components include aliphatic aminocarboxylic acid components, such as 1-amino-2-carboxyethane, 1-amino-3-carboxypropane, 1-amino-4-carboxybutane, 1-amino-5-carboxypentane, 1-amino-6-carboxyhexane, 1-amino-7-carboxyheptane, 1-amino-8-carboxyoctane, 1-amino-9-carboxynonane or 1-amino-10-carboxydecane. These aminocarboxylic acid components can be used in a mixture of more than two compounds.

The methods for synthesizing the polyamide are not specifically limited. In general, desired products can be obtained either by polycondensation in an organic solvent upon charging equimolar ratio of dicarboxylic acid or derivatives thereof and diamine, or by polycondensation of one kind of aminocarboxylic acid or by copolymerization of more than two kinds of aminocarboxylic acids.

These polycondensation reaction proceeds well under the existence of condensation agent, and examples of condensation agent used herewith are triphenyl phosphite, tetrachlorosilane or dimethylchlorosilane among others when dicarboxylic acid or aminocarboxylic acid are used as monomers or trimethylamine, pyridine or N,N-dimethylaniline among others when dicarboxylic acid halide are used as monomer.

Reaction should preferably be carried out in organic solvent, and solvent normally used in the embodiments is for example N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetoamide, N-methyl-2-pyrrolidone, N-methyl caprolactam, tetrahydrofuran, dioxane, toluene, chloroform, dimethylsulfoxide, tetramethyl urea, pyridine, dimethylsulfone, hexamethylphosphoramide, and butyllactone or cresol.



The preferable range of temperature in carrying out condensation reaction is about  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $200^{\circ}\text{C}$ .

On the other hand, when said dicarboxylic acid anhydride or alkylester compounds are used as monomer, polycondensation reaction in general proceeds well by mixing diamine compounds and then melting in vacuo without the use of said condensation agent and solvent.

It is important that the resins obtained by the above-mentioned methods have a reduced viscosity of 0.05 to 3.0 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-2-pyrrolidone at  $30^{\circ}\text{C}$ ), particularly preferably 0.2 to 3.0 dl/g. In addition, it is preferable that the resins have a number average molecular weight of more than 1000, more preferably more than 3000 in order to make full use of polymer characteristics. The molecular weight is determined by known methods, such as gel permeation chromatography, osmometry, light dispersion, or viscometric molecular weight determination.

When the polyamide film is to be formed, said polyamide film can be formed by applying polymerization solution directly over the substrate and heated. In addition, they can be used after pouring the formed polyamide solution into over excess amount of poor solvents such as water or methanol, and re-dissolve into the solvent after precipitation recovery. The diluting solution of said polyamide solution and/or solvent in which polyamide is re-dissolved after precipitation recovery have no limitation as long as they can dissolve polyamide.

Example of such solvents are 2-pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone, N-vinyl pyrrolidone, N,N-dimethyl acetoamide, N,N-dimethyl formamide or  $\gamma$ -butyrolactone. They can be used by itself or a mixture thereof. In addition, even when said solvent alone can not give homogenous solution, the solvent can be added and used within the range in which homogeneous solution can be obtained. Example of such are ethyl cellosolve, butyl cellosolve, ethyl carbitol, butyl carbitol, ethyl carbitolacetate or ethyleneglycol.



The liquid solution is applied on the substrate, thereby forming the polyamide film over the substrate by the evaporation of solvent. Temperature for this purpose is adequate if solvent can evaporate, and preferred temperature is normally 80 - 200°C.

The liquid solution of the liquid crystal-aligning agent thus obtained in the present invention is applied on the substrate by the method such as spincoat or offset printing, thereby forming the thin polymer film by heating under the condition described above. The thickness of the thin polymer film formed have polymer film formed have no special limitation, but 10-3,000nm is preferred for the use in the ordinary liquid crystal-alignment film.

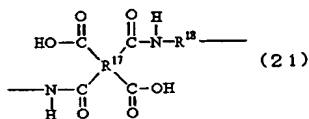
Next, light or electron rays is irradiated over the surface of said thin polymer film. There is no limitation for the wavelength of light used, but in general the range preferred is between 100 nm and 400 nm , more preferably appropriate wavelength should be selected as such with filter and the like depending on the kind of polymer used. In addition, the duration of light irradiation is in general ranging from a couple of minutes to a couple of hours, but it is possible to select suitable time for the polymer to be used.

Further, the way to irradiate have no limitation, but it is preferred to use polarized light in order to obtain the uniform liquid crystal-alignment. In this case, the way to irradiate polarized ultraviolet light have no special limitation. Irradiation can be done with polarized phase being rotated or irradiation can also be done more than twice after changing angles of incidence of polarized ultraviolet rays. Even non-polarized ultraviolet rays may be irradiated at the certain inclination angle from the normal of the substrate as long as practical polarization can be achieved.

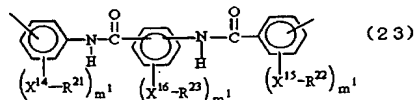
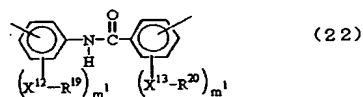
Filmed sides of two substrates thus obtained after irradiation with polarized light are positioned to facing each other and thereby aligning liquid crystal molecules by holding the liquid crystals tightly, and the alignment of the liquid crystals thus obtained is heat stable.



The polymer compound according to the present invention includes as a suitable example a polyimide precursor or a polyimide obtained by chemical or heat imidization of a polyimide precursor with a repeating unit of general formula (21)



wherein  $\text{R}^{17}$  is a tetravalent organic group, and  $\text{R}^{18}$  is a divalent organic group containing an amide group with a ring structure at both ends or one end thereof. In addition,  $\text{R}^{18}$  in the formula (21) is preferably selected from groups represented by formula (22) or (23)



wherein  $\text{X}^{12}$ ,  $\text{X}^{13}$ ,  $\text{X}^{14}$ ,  $\text{X}^{15}$  and  $\text{X}^{16}$  are independently of one another a single bond, O,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NHCO}$  or  $\text{CONH}$ ,  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  and  $\text{R}^{23}$  are independently of one another hydrogen atom, halogen atom,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl containing fluorine,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkenyl,  $\text{C}_2\text{--C}_{24}$  alkynyl or a phenyl, and  $m^1$  is an integer of 1 to 4, with proviso that  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  and  $\text{R}^{23}$  are hydrogen atom or halogen atom, then  $\text{X}^{12}$ ,  $\text{X}^{13}$ ,  $\text{X}^{14}$ ,  $\text{X}^{15}$  and  $\text{X}^{16}$  are single bonds.

$\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl of  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  and  $\text{R}^{23}$  in the general formulae described above includes long chain alkyl groups that are generally used, in addition to lower alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, i-propyl, butyl, i-butyl, s-butyl or t-butyl.

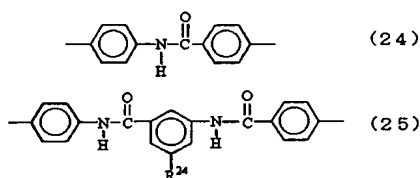
$\text{C}_1\text{--C}_{24}$  alkyl containing fluorine includes long chain alkyl groups containing fluorine that are generally used, in addition to lower alkyl groups containing fluorine, such as trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, perfluoroethyl, 3,3,3-trifluoropropyl, perfluoropropyl, hexafluoro-i-propyl, 3,3,4,4-pentafluorobutyl and perfluorobutyl.





C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyl includes long chain alkenyl groups that are generally used, in addition to lower alkenyl groups, such as ethenyl, allyl, 1-butenyl, 2-butenyl and 3-butenyl. C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyl includes long chain alkynyl groups that are generally used, in addition to lower alkynyl groups, such as ethynyl, propargyl, 1-butylnyl, 2-butylnyl and 3-butylnyl.

In addition, further preferable examples of R<sup>18</sup> include groups represented by formula (24) or (25)



wherein R<sup>24</sup> is hydrogen atom, halogen atom, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkoxycarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyloxycarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyloxy or C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyloxycarbonyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkyl of R<sup>24</sup> in the general formula (25) described above includes long chain alkyl groups that are generally used, in addition to lower alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, i-propyl, butyl, i-butyl, s-butyl or t-butyl. C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyl includes long chain alkenyl groups containing unsaturated bond, in addition to lower alkenyl groups, such as ethenyl, allyl, 1-butenyl, 2-butenyl and 3-butenyl. C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkynyl includes long chain alkynyl groups containing unsaturated bond, in addition to lower alkynyl groups, such as ethynyl, propargyl, 1-butylnyl, 2-butylnyl and 3-butylnyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkoxy includes long chain alkoxy groups in addition to methoxy, ethoxy, propoxy, i-propoxy, butoxy, i-butoxy, s-butoxy and t-butoxy. C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> alkoxycarbonyl includes long chain alkoxycarbonyl groups in addition to methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, i-propoxycarbonyl, butoxycarbonyl, i-butoxycarbonyl, s-butoxycarbonyl and t-butoxycarbonyl. C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkenyloxy includes long chain alkenyloxy groups containing unsaturated bond in addition to ethenyloxy, allyloxy, 1-butenyloxy, 2-butenyloxy and 3-



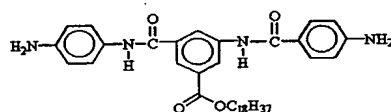
$C_2-C_{24}$  alkenyloxycarbonyl includes long chain alkenyloxycarbonyl groups containing unsaturated bond in addition to ethenyloxycarbonyl, allyloxycarbonyl, 1-butenyloxycarbonyl, 2-butenyloxycarbonyl and 3-butenyloxycarbonyl.  $C_2-C_{24}$  alkynyloxy includes long chain alkynyloxy groups containing unsaturated bond in addition to ethynyloxy, propargyloxy, 1-butyloxy, 2-butyloxy and 3-butyloxy.  $C_2-C_{24}$  alkynyloxycarbonyl includes long chain alkynyloxycarbonyl groups containing unsaturated bond in addition to ethynyloxycarbonyl, propargyloxycarbonyl, 1-butyloxy, 2-butyloxy and 3-butyloxy.

Typical example of monomer compound in producing tetracarboxylic acid component corresponding to  $R^{17}$  in the general formula (XIII) above are 1,2,3,4-cyclobutane tetracarboxylic acid, 1,2,3,4-cyclopentane tetracarboxylic acid, 2,3,4,5-tetrahydrofuran tetracarboxylic acid, 1,2,4,5-cyclohexane tetracarboxylic acid, 1-(3,4-dicarboxycyclohexyl) succinic acid, 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalene succinic acid, pyromellitic acid, 2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic acid, 1,2,5,6-naphthalene tetracarboxylic acid, 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid, 2,3,6,7-anthracene tetracarboxylic acid, 1,2,5,6-anthracene tetracarboxylic acid, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid, 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic acid, bis (3,4-dicarboxyphenyl) ether, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid, bis (3,4-dicarboxyphenyl) sulfone, bis (3,4-dicarboxyphenyl) methane, 2,2-bis (3,4-dicarboxyphenyl) propane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis (3,4-dicarboxyphenyl) propane, bis (3,4-dicarboxyphenyl) dimethylsilane, bis (3,4-dicarboxyphenyl) diphenylsilane, 2,3,4,5-pyridine tetracarboxylic acid, their dianhydride and their dicarboxylic acid diacidhalide, and aliphatic tetracarboxylic acid such as 1,2,3,4-butane tetracarboxylic acid, their dianhydride and their dicarboxylic acid diacidhalide. One or more than two kinds of these tetracarboxylic acid and their derivatives can be used as the mixture.



Monomer compounds for constituting diamine components of R<sup>18</sup> in the general formula (21) above include, for example 4,4'-diaminodiphenyl amide, 3,4'-diaminodiphenyl amide, N-[3((4-aminophenyl) carbonylamino) phenyl] (4-aminophenyl) formamide and N-[4((4-aminophenyl) carbonylamino) phenyl] (4-aminophenyl) formamide. In addition, these diamine components can be used in a mixture of more than two compounds.

Further, from the viewpoint of alignment stability of liquid crystal, it is preferable to contain 4,4'-diaminodiphenyl amide, N-[3((4-aminophenyl) carbonylamino) phenyl] (4-aminophenyl) formamide and the diamine component represented by the following formula

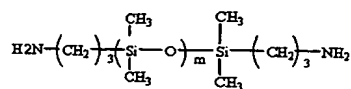


The repeating unit in which a ring structure is contained in at least one end of amide groups as mentioned above is preferably contained in an amount of 20 to 100 mole%, more preferably 50 to 100 mole% based on the whole polymer component from the view point of alignment stability of liquid crystal.

Further, diamine component generally used in polyimide synthesis can be used as long as they are within the range of manifesting the effect of the present invention. Typical example as such are aromatic diamine such as p-phenylene diamine, m-phenylene diamine, 2,5-diaminotoluene, 2,6-diaminotoluene, 4,4'-diaminobiphenyl, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenylether, 2,2'-bis (diaminophenyl) propane, bis (4-amino-3,5-diethylphenyl) methane, diaminodiphenylsulfone, diaminobenzophenone, diaminonaphthalene, 1,4-bis (4-aminophenoxy) benzene, 1,4-bis (4-aminophenyl) benzene, 9,10-bis (4-aminophenyl) anthracene, 1,3-bis (4-aminophenoxy) benzene, 4,4'-di (4-aminophenoxy) diphenylsulfone, 2,2-bis (4-aminophenyl) hexafluoropropane and 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] hexafluoropropane, alicyclic diamine such as bis (4-aminocyclohexyl) methane and bis (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, and aliphatic diamine



such as ethylenediamine, trimethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, heptamethylenediamine, octamethylenediamine, nonamethylenediamine or decamethylenediamine, and further diaminosiloxanes, such as m-xylylenediamine, p-xylylenediamine or the general formula



wherein m is an integer of 1 to 10.

Moreover, diamine having long chain alkyl group such as 4,4'-diamino-3-dodecyldiphenylether and 1-dodecyloxy-2,4-diaminobenzene can be used in order to elevate the pre-tilt angle. One or more than two kinds of these diamine components can be used in the mixture.

The method of preparation of these polyimide have no special limitation. In general, tetracarboxylic acid and their derivatives are reacted with diamine and polymerized to yield polyimide precursor and then imidization is done by ring closure, and tetracarboxylic acid dianhydride is in general used as tetracarboxylic acid and their derivatives for this purpose. The ratio of tetracarboxylic acid dianhydride mole number and the total mole number of diamine is preferably 0.8 to 1.2. The more this molar ratio approaches closer to 1, the more the polymerization degree of polymer becomes as in general polycondensation reaction.

When polymerization degree is too small, the strength of the polyimide film is unsatisfactory for the use and liquid crystal alignment becomes unstable. But if polymerization degree becomes too large, workability during the polyimide film formation may be poor. Therefore, the polymerization degree of the products in the present invention is preferably selected in such a manner that a polyimide precursor has a reduced viscosity of 0.05 to 3.0 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C), more preferably 0.2 to 3.0 dl/g.





The method of reaction/polymerization of tetracarboxylic acid dianhydride and diamine have no specific limitation, and in general first class diamine and tetracarboxylic acid dianhydride are reacted in organic polar solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetoamide or N,N-dimethylformamide to yield polyimide precursor and then imidization through dehydration ring closure.

Reaction polymerization temperature of tetracarboxylic acid and their derivatives and diamine can be optional temperature selected from  $-20 - 150^{\circ}\text{C}$ , but most preferably  $-5 - 100^{\circ}\text{C}$ . In addition, this polyimide precursor can be imidized by heat dehydration at  $100 - 400^{\circ}\text{C}$  or by chemical imidization by the use of imidization catalyst such as triethylamine/acetic anhydride as done under normal condition.

When the polyimide film is to be formed, said polyimide film can be formed



by applying polyimide precursor solution directly over the substrate and imidizing by heating. Polymerization solution described above itself can be used as polyimide precursor solution for this occasion or they can be used after pouring the formed polyimide precursor solution into over excess amount of poor solvents such as water or methanol, and re-dissolve into the solvent after precipitation recovery. The diluting solution of said polyimide precursor solution and/or solvent in which polyimide is re-dissolved after precipitation recovery have no limitation as long as they can dissolve polyimide precursor.

Typical example of such solvent is N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide. They can be used alone or they can be used in a mixture. What is more, even when said solvent alone can not give homogenous solution, the solvent can be added and used within the range in which homogeneous solution can be obtained. Example of such are ethyl cellosolve, butyl cellosolve, ethyl carbitol, butyl carbitol, ethyl carbitolacetate or ethyleneglycol.

Temperature for heat imidization over the substrate is optional temperature selected from 100 - 400°C, and most preferably in the range of 150 - 350°C.

On the other hand, when polyimide is dissolved in solvent, polyimide precursor solution obtained by reacting tetracarboxylic acid dianhydride and diamine can be used as polyimide solution after imidization.

Polyimide solution thus obtained can be used as they are or they can be used after precipitating in poor solvents such as methanol or ethanol, isolating and re-dissolving into the suitable solvent for the use.

Solvent in which obtained polyimide is re-dissolved can be any solvent without any limitation as long as they can dissolve polyimide obtained, but example of such can be 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethylpyrrolidone, N-vinylpyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide and  $\gamma$ -butyrolactone.

Any other solvent which alone can not solubilize polyimide can be added to the solvent described above within the range of which they do not affect solubility.



Any solvent which can not give homogenous solution can be used within the range in which homogeneous solution can be obtained. Example of such are ethyl cellosolve, butyl cellosolve, ethyl carbitol, butyl carbitol, ethyl carbitolacetate and ethyleneglycol.

The liquid solution can be applied on the substrate, thereby forming the polyimide film over the substrate by the evaporation of solvent. Adequate temperature for this purpose is at which solvent can evaporate, and preferred temperature is normally 80 - 200°C.

The liquid solution of the liquid crystal-alignment agent thus obtained in the present invention is applied on the substrate by the method such as spincoat or decalcomania process printing, thereby forming the thin polymer film by heat calcination under the condition described above. The thickness of the thin polymer film formed have no special limitation, but 10 - 3,000 nm is preferred for the use in ordinary liquid crystal-alignment film.

Next, light or electron rays is irradiated over the surface of said thin polymer film. There is no limitation for the wavelength of light utilized, but in general the range preferred is between 100 nm and 400 nm, more preferably appropriate wavelength should be selected by an appropriate device such as filter depending on the kind of polymer used. In addition, the duration of light irradiation is in general ranging from a couple of minutes to a couple of hours, but it is possible to select suitable wavelength for polymer to be used.

Further, the way to irradiate have no limitation, but it is preferred to use polarized light in order to obtain the uniform liquid crystal-alignment. In this case, the way to irradiate polarized ultraviolet light have no special limitation. Irradiation can be done with polarized phase being rotated, and irradiation can also be done more than twice after changing angles of incidence of polarized ultraviolet rays. Even non-polarized ultraviolet rays may be irradiated at the certain inclination angle from the normal of the substrate as long as practical polarization can be achieved.

Filmed sides of two substrates thus obtained after irradiation with polarized light are positioned at facing each other and thereby aligning liquid crystal



molecules by holding the liquid crystals tightly and the alignment of the liquid crystals thus obtained is stable to heat.

### [Examples]

The present invention is further described in more details by showing examples to which the present invention is not limited.

#### Example 1

Under nitrogen gas flow, 27.51 g (120 mmol) of 4-(4'-aminophenoxy) benzoic acid and 16.46 g (120 mmol) of m-aminobenzoic acid were dissolved in 144 cc of N-methyl pyrrolidone (abbreviated as NMP hereinafter). 114.31 g (368.4 mmol) of triphenyl phosphite and 23.97 cc of pyridine were successively added into the solution, and the resulting mixture was stirred at 100°C for 23 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 37.76 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.92 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and butyl cellosolve (abbreviated as BS hereinafter) was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 5% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 4000 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Two glass substrates on which polyamide film was applied as mentioned above were prepared. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm from an ultra high pressure mercury lamp of an output of 700 W through a band pass filter and a polarizing film for 45 seconds. These two substrates were stuck together interposing polymer fine particles of 6  $\mu$  m in such a manner that polyamide films were faced each other and direction of the irradiated UV light became parallel to each other, and thereby a liquid crystal cell was produced. Then liquid crystal (ZLI-2293





produced by Merck and Co.) was injected into the cell while the cell was kept on a hot plate at a temperature beyond the critical anisotropic temperature of the liquid crystal. The liquid crystal cell was cooled to a room temperature and then rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects. Further, another liquid crystal cell was prepared in a similar manner as above except that wavelength in irradiation with polarized UV light was 240 nm to 280 nm, and rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared as above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

## Example 2

Under nitrogen gas flow, 0.30 g (2.19 mmol) of m-aminobenzoic acid and 0.20 g (1.46 mmol) of p-aminobenzoic acid were dissolved in 3.33 cc of NMP. 1.36 g (4.38 mmol) of triphenyl phosphite and 0.65 cc of pyridine were successively added into the solution, and the resulting mixture was stirred at 100°C for 18 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 0.41 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.71 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2600 rpm, and then heat-treated



at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 90 seconds or 240 nm to 280 nm for 1 hour similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

### Example 3

Under nitrogen gas flow, 0.26 g (1.72 mmol) of 4-methyl-m-aminobenzoic acid and 0.25 g (1.72 mmol) of p-aminobenzoic acid were dissolved in 3.33 cc of NMP. 1.36 g (4.38 mmol) of triphenyl phosphite and 0.65 cc of pyridine were successively added into the solution, and the resulting mixture was stirred at 100°C for 18 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 0.48 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.73 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2800 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 45 seconds or 240



nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 4

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of isophthalic acid chloride and 2.00 g (10.0 mmol) of 4,4'-diaminodiphenyl ether were dissolved in 26.73 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to 100°C for 30 minutes to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.85 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.76 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 3000 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 90 seconds or 240 nm to 280 nm for 1 hour similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.



Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 5

Under nitrogen gas flow, 2.57 g (9.9 mmol) of 4,4'-dicarboxydiphenyl ether and 1.08 g (10.0 mmol) of p-phenylene diamine were dissolved in 24.33 cc of NMP. 7.45 g (24.0 mmol) of triphenyl phosphite and 3.56 cc of pyridine were successively added into the solution, and the resulting mixture was stirred at 80°C for 6 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.47 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.78 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 3100 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 45 seconds or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope.





As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 6

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of isophthalic acid chloride and 1.98 g (10.0 mmol) of 4,4'-diaminodiphenyl methane were dissolved in 26.60 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 30 minutes to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.75 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.69 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2200 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 90 seconds similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.



### Example 7

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of isophthalic acid chloride and 2.12 g (10.0 mmol) of 4,4'-diaminobenzophenone were dissolved in 27.53 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 30 minutes to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.92 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.71 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2300 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 7.5 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

### Example 8

Under nitrogen gas flow, 3.03 g (9.9 mmol) of 4,4'-dicarboxydiphenyl sulfone and 1.08 g (10.0 mmol) of p-phenylene diamine were dissolved in 27.40



cc of NMP. 7.45 g (24.0 mmol) of triphenyl phosphite and 3.56 cc of pyridine were successively added into the solution, and the resulting mixture was stirred at 80°C for 6 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.49 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.73 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2600 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 7.5 minutes or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 9

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of isophthalic acid chloride and 2.12 g (10.0 mmol) of 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl were dissolved in 27.53 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 30 minutes to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures



above were repeated, and the polymer was purified to give 3.51 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.72 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2200 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 45 seconds or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 10

Under nitrogen gas flow, 1.70 g (9.9 mmol) of 1,3-dicarboxy cyclohexane and 2.00 g (10.0 mmol) of 4,4'-diaminodiphenyl ether were dissolved in 24.67 cc of NMP. 7.45 g (24.0 mmol) of triphenyl phosphite and 3.56 cc of pyridine were added into the solution, and the resulting mixture was stirred at 80°C for 6 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.15 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.68 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).





The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 1800 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 11

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of isophthalic acid chloride and 2.00 g (10.0 mmol) of 3,4'-diaminodiphenyl ether were dissolved in 26.73 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 1 hour to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.41 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.82 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 6% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2500 rpm, and then heat-treated



at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 7.5 minutes or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 12

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of terephthalic acid chloride and 2.00 g (10.0 mmol) of 3,4'-diaminodiphenyl ether were dissolved in 26.73 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 15 minutes to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 3.41 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.82 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 5% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 2500 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 7.5 minutes or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The



resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

### Example 13

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of isophthalic acid chloride and 4.10 g (10.0 mmol) of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane were dissolved in 40.73 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 2 hours to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 5.19 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.92 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 5% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 4000 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 7.5 minutes or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.



Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 14

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of terephthalic acid chloride and 4.10 g (10.0 mmol) of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane were dissolved in 40.73 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 1 hour to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 5.07 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 1.23 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 4% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 3200 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 7.5 minutes or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal





observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Example 15

Under nitrogen gas flow, 2.01 g (9.9 mmol) of terephthalic acid chloride and 1.38 g (10.0 mmol) of 4-methyl-m-phenylene diamine were dissolved in 22.6 cc of NMP. 3.56 cc of pyridine was added into the solution, and the resulting mixture was stirred during -78°C to a room temperature for 30 minutes to give a reaction mixture. The mixture was diluted with NMP, then poured into methanol, and polymer precipitated was filtered and dried. The procedures above were repeated, and the polymer was purified to give 2.88 g of polyamide. The reduced viscosity of the polyamide dissolved in NMP was 0.93 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C).

The resulting polyamide was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 5% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 3300 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 90 seconds or 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

Further, two liquid crystal cells prepared in above were heat-treated in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooled to a room temperature. These liquid crystal cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was also confirmed that uniform alignment of liquid crystal observed before heat treatment was maintained in both cells with an observation of clear brightness and darkness, and no defects.

#### Comparative Example 1



6.6 nylon (molecular weight: ca. 20000, glass transition temperature: ca. 45°C) was dissolved in m-cresol to give a solution with a total solid concentration of 4% by weight. The solution was spincoated on a glass substrate at 5000 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 180°C for 1 hour to give a polyamide (6.6 nylon) film in a thickness of 100 nm. The 6.6 nylon film was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 15 minutes or 240 nm to 280 nm for 1 hour similarly to the procedures in Example 1 to prepare liquid crystal cells. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, the cells did not show any brightness and darkness, nor alignment of liquid crystals.

#### Comparative Example 2

Under nitrogen gas flow, 2.14 g (9.8 mmol) of pyromellitic dianhydride and 2.00 g (10.0 mmol) of 4,4'-diaminodiphenyl ether were reacted in 27.60 cc of NMP at a room temperature for 2 hours to prepare a polyimide precursor solution. The polymerization proceeded easily and uniformly, and the polyimide precursor having a reduced viscosity of 0.94 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C) was prepared with a good reproducibility.

The resulting polyimide precursor was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 4% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 4000 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 250°C for 1 hour to give a polyamide film in a thickness of 100 nm. Each polyamide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 15 minutes or 240 nm to 280 nm for 1 hour similarly to the procedures in Example 1 to prepare liquid crystal cells. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, the cells had many defects even though showed some degree of brightness and darkness, and liquid crystals were not uniformly aligned.

#### Comparative Example 3



Polyvinyl cinnamate (molecular weight: ca. 20000) was dissolved in a solvent mixture of monochlorobenzene and dichloromethane to give a solution with a total solid concentration of 2% by weight. The solution was spincoated on a glass substrate at 2000 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 100°C for 1 hour to give a polyvinyl cinnamate film in a thickness of 100 nm. The film was irradiated with polarized UV light with wavelength of 300 nm to 330 nm for 1 minute similarly to the procedures in Example 1 to prepare liquid crystal cells. The resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects. However, these liquid crystal cells after heat treating in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooling to a room temperature showed many defects when observed under Crossed Nicol of a polarizing microscope and it was confirmed that the alignment of liquid crystal observed before heat treatment was not maintained and the alignment was in disorder.

#### Comparative Example 4

Under nitrogen gas flow, 1.92 g (9.8 mmol) of cyclobutane tetracarboxylic dianhydride and 10 g (10.0 mmol) of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane were reacted in 40.13 g of NMP at a room temperature for 3 hours to prepare a polyimide precursor solution. The polymerization proceeded easily and uniformly, and the polyimide precursor having a reduced viscosity of 1.03 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C) was prepared with a good reproducibility.

The resulting polyimide precursor was dissolved in a solvent mixture in which NMP and BS was mixed in a proportion by weight of 80 : 20, and the solution was adjusted to a total solid concentration of 4% by weight. The adjusted solution was spincoated on a glass substrate at 4300 rpm, and then heat-treated at 80°C for 10 minutes and 250°C for 1 hour to give a polyimide film in a thickness of 100 nm. Each polyimide film on the substrates was irradiated with polarized UV light with wavelength of 240 nm to 280 nm for 12 minutes similarly to the procedures in Example 1 to prepare liquid crystal cells. The



resulting cells were rotated under Crossed Nicol of a polarizing microscope. As a result, it was confirmed that liquid crystals were uniformly aligned with an observation of clear brightness and darkness, and no defects. However, these liquid crystal cells after heat treating in an oven at 120°C for 1 hour, and then cooling to a room temperature showed many defects when observed under Crossed Nicol of a polarizing microscope and it was confirmed that the alignment of liquid crystal observed before heat treatment was not maintained and the alignment was in disorder.

#### **[Effect of the Invention]**

The polymer thin film formed on a substrate by using the liquid crystal alignment agent of the present invention can make liquid crystal molecules align uniformly and stably without any rubbing treatment that is a prior liquid crystal alignment process by irradiating the polymer thin film with light or an electron beam.





[Document Name]      Abstract

[Abstract]

[Problem]      The object of the present invention is to provide a liquid crystal alignment agent which can align liquid crystals without rubbing treatment of a liquid crystal alignment film by irradiation of the film with light or an electron beam, wherein the liquid crystal alignment agent is a polymer material system with a specific unit structure and realizes efficiently uniform and stable alignment of liquid crystals, and further the attained alignment has a high thermostability and light resistance.

[Means for solving the Problem]

A liquid crystal alignment agent used in a method for alignment of liquid crystal molecules comprising irradiating a polymer thin film formed on a substrate with light or an electron beam at a fixed direction to a face of the substrate and aligning liquid crystal molecules on the substrate without any rubbing treatment, characterized in that the liquid crystal alignment agent comprises a polymer compound (polyamide or polyimide) having in its side chain or main chain an amide group with a ring structure at both ends or one end thereof, and having a reduced viscosity of 0.05 to 3.0 dl/g (at a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C); and a liquid crystal device produced by using the same and a method for alignment of liquid crystal molecules using the liquid crystal alignment agent.

[Selected Drawing]      None

